

ХЕРСОНСЬКА ДЕРЖАВНА МОРСЬКА АКАДЕМІЯ
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

ЯКУЩЕНКО СЕРГІЙ ВІКТОРОВИЧ

УДК 629.1

ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ МОДИФІКОВАНИХ ЕПОКСИ-
ПОЛЕФІРНИХ КОМПОЗИТІВ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ЗНОСОСТІЙКОСТІ
ДЕТАЛЕЙ ТРАНСПОРТНИХ ЗАСОБІВ

275 Транспортні технології

27 Транспорт

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ С.В. Якущенко

Науковий керівник

Браїло Микола Володимирович,
кандидат технічних наук, доцент

Херсон – 2020

АНОТАЦІЯ

Якущенко С.В. Закономірності формування модифікованих епокси-поліефірних композитів для підвищення зносостійкості деталей транспортних засобів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеню доктора філософії за спеціальністю 275 Транспортні технології. – Херсонська державна морська академія, Міністерство освіти і науки України, Херсон, 2020.

Науковий інтерес розроблення і дослідження, епокси-поліефірних композитів модифікованих ультрафіолетом з введенням дрібнодисперсних та дисперсних добавок різної фізико-хімічної природи обумовлений актуальністю їх застосування. Зокрема, для підвищення ресурсу роботи деталей та механізмів засобів транспорту, що дозволяє знизити затрати на їх виготовлення та ремонт. Додатково дозволяє, зменшити витрати на подолання сил тертя і, як наслідок, підвищення надійності та технічних характеристик. При цьому, поглиблене вивчення особливостей структури композитних матеріалів із використанням сучасних методів дослідження, дозволить виявити процеси у області механічної взаємодії тіл пари тертя, що у свою чергу дозволить прогнозовано керувати властивостями при розробленні полімерних КМ з підвищеними експлуатаційними характеристиками.

Метою дисертаційної роботи є встановлення основних закономірностей формування модифікованих епокси-поліефірних композитів для підвищення зносостійкості деталей транспортних засобів та видати рекомендації щодо створення на їх основі матеріалів з підвищеними трибологічними властивостями, які працюють в умовах впливу агресивних середовищ.

У вступі представлена оцінка сучасного стану проблеми, обґрунтовано актуальність вибору теми дисертаційної роботи, сформульовані мета та завдання досліджень, представлені наукова новизна й практичне значення отриманих результатів.

В першому розділі проведений аналіз сучасного стану питання використання полімерних епоксидних та поліефірних матеріалів для

виготовлення та ремонту вузлів тертя засобів транспорту. Розглянуто основні напрямки підвищення експлуатаційних характеристик деталей вузлів тертя, виготовлених на основі композитних матеріалів шляхом введення активних дисперсних наповнювачів та модифікаторів, що дозволяє впливати на структуру композитів та змінювати їх експлуатаційні характеристики.

У другому розділі обґрунтовано вибір компонентів зв'язувача, модифікатора, наповнювачів для формування композитних матеріалів з підвищеними трибологічними властивостями. Наведені загальноприйняті методи дослідження: адгезійних, фізико-механічних (руйнівні напруження при згинанні, модуль пружності при згинанні, ударна в'язкість, залишкові напруження, адгезійна міцність при відриві), теплофізичних (термічний коефіцієнт лінійного розширення, теплостійкість, температура склування), трибологічних (коефіцієнт тертя, масова інтенсивність зносу) властивостей. Додатково представлено сучасні методики дослідження структури композитних матеріалів та наповнювачів (ІЧ-спектральний аналіз, дослідження питомої площі поверхні, оптична та скануюча електронна мікроскопія). Методами математичного планування оптимізували склад двокомпонентного бідисперсного наповнювача для композитів з підвищеними експлуатаційними характеристиками.

Третій розділ присвячений питанням оптимізації вмісту поліефірного компоненту в епоксидному зв'язувачі та модифікатору метилендіфенілдіізоціанат для поліпшення адгезійних та когезійних властивостей. За результатами адгезійних, фізико-механічних та теплофізичних досліджень композитних матеріалів встановлено, що оптимальний вміст поліефірної смоли становить $q = 80$ мас.ч. на $q = 100$ мас.ч. епоксидного олігомеру. Розроблений матеріал відзначається наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві – $\sigma_a = 47,0$ МПа, залишкові напруження – $\sigma_3 = 2,7$ МПа. Визначено, що при введенні $q = 10$ мас.ч. поліефірного зв'язувача ENYDYNE H 68372 TAE до $q = 100$ мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20 показники фізико-механічних властивостей

максимальні. Показано, що напружений стан матеріалів та характер ліній сколювання корелює із показниками фізико-механічних властивостей. Доведено, що введення поліефірної смоли в епоксидний зв'язувач при $q = 10$ мас.ч. приводить до підвищення теплостійкості матриці від $T = 341$ К до $T = 352$ К та зниження лінійної усадки композиту від $\Delta l = 0,31$ % до $\Delta l = 0,06$ %. Значення показників термічного коефіцієнту лінійного розширення на всіх досліджуваних температурних діапазонах знижуються порівняно з показниками ТКЛР епоксидної матриці, а температура склування T_c при цьому підвищується від $T_c = 311$ К до $T_c = 318$ К, що зумовлено збільшенням ступеня зшивання матриці.

У четвертому розділі проведено комплексні дослідження впливу ультрафіолетового опромінення на властивості епокси-поліефірних композитів. Констатовано, що максимальними показниками досліджуваних властивостей характеризується композит за тривалості опромінення $\tau_0 = 5$ хв та довжини хвилі опромінення 365 нм. Визначено показники фізико-механічних властивостей: руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{32} = 57,0$ МПа, модуль пружності – $E = 3,7$ ГПа, ударна в'язкість – $W = 8,9$ кДж/м², а теплостійкість за такого режиму опромінення становить $T = 354$ К. Розглянуто особливості активності та морфології поверхні наповнювачів. Визначено питому площу поверхні наповнювачів. Проведено ІЧ-спектральний аналіз шлюди, h-BN, CuO, WS₂, який дозволив оцінити активність поверхні досліджуваних матеріалів. В діапазоні $\nu = 400 \dots 4000$ см⁻¹ визначено спектральні характеристики для кожного з порошків. Всі досліджувані спектри порошків характеризуються значною інтенсивністю смуг поглинання поверхнево-активних O–H, C=O, C–H, -CH₂-, NH₂ груп. Результати дослідження питомої площі поверхні та ІЧ-спектрального аналізу порошкоподібних матеріалів дозволяють стверджувати про ефективність використання даних порошків у вигляді антифрикційних наповнювачів для епокси-поліефірних композитів.

За результатами дослідження фізико-механічних та теплофізичних властивостей встановлено оптимальні співвідношення порошкоподібних наповнювачів: $q = 30$ мас.ч. (слюда), $q = 60$ мас.ч. (CuO), $q = 60$ мас.ч. (h-BN) та $q = 5$ мас.ч. (WS₂) відповідно. Склад бідисперсного двокомпонентного наповнювача у епоксидно-поліефірному зв'язувачі для формування композитних матеріалів оптимізовано за допомогою математичного планування з використанням ортогонального центрального композиційного планування експерименту.

У п'ятому розділі представлено результати дослідження трибологічних характеристик композитів та стійкості до ударних навантажень при експлуатації у різних агресивних середовищах. Експериментально встановлено, що при сухому терті показник температури дослідного зразка у області механічної взаємодії поверхонь суттєво зростає із збільшенням шляху тертя до $T_k = 366...369$ К. Коефіцієнт тертя при цьому становить $f = 0,33...0,35$. Доведено, що композитний матеріал, який випробовували у середовищі морської води відрізняється стабільною температурою у області тертя – $T_k = 295...298$ К. Коефіцієнт тертя за такого випробування становить $f = 0,08...0,09$, що є у 3...4 рази нижчим порівняно з КМ, який випробовували при сухому терті. Крім того, встановлено, що шлях притирання за різних умов експлуатації не відрізняється і становить $L = 5500...6000$ м. Проаналізовано, що при випробуванні в мастильному середовищі композитний матеріал характеризується низькими показниками інтенсивності зносу та коефіцієнту тертя – $I_m = 0,25...0,30$ мг/км, $f = 0,03...0,04$. Температура в області контакту при терті в мастильному матеріалі залишається стабільною і становить $T_k = 293...295$ К. Методом скануючої електронної мікроскопії проведено аналіз мікроструктури поверхні тертя зразків та встановлено елементний склад поверхонь КМ за допомогою рентгенівського мікроаналізу. Виявлено, що наповнювач Купрум (II) оксид розташований в приповерхневому шарі, і не вступає в процес тертя на початковому етапі припрацювання матеріалу. Підтверджено, що система є гетерогенною, дисперсні наповнювачі рівномірно

розподілені у об'ємі матриці. Наявні процеси руйнування і виділення матеріалу з поверхні КМ не розміщені безпосередньо навколо дисперсних часток, що вказує на міцне зчеплення часток з макромолекулами матриці згідно з молекулярною теорією адгезії. Доведено, що кожна з досліджуваних поверхонь тертя формується внаслідок окремої контактної взаємодії мікрорівнів робочої пари, що підтверджено зміною співвідношення атомів на поверхні до і після випробування, та наявністю часток Fe (0,71 %). Експериментально встановлено, що витримування зразків упродовж 30 діб в агресивних середовищах: масляне середовище, морська вода, річкова вода, бензин та лужне середовище (NaOH (50%)) суттєво не впливає на здатність полімерного матеріалу чинити опір ударним навантаженням. Знайдено час зростання макротріщини до ініціювання її росту – для зразка, який витримували на повітрі $\tau = 0,16$ мс). Значення максимального навантаження, яке призводить до руйнування зразка отримали на рівні $P_{\max} = 2,47$ кН. Критична деформація зразка при визначеному навантаженні – $l_d = 0,92$ мм. Визначено, що композитний матеріал за вмісту $q = 60$ мас.ч. гексагонального нітриду бору та $q = 20$ мас.ч. слюди характеризується зниженням адсорбції середовища на поверхні матеріалу: зразок, який витримували на повітрі – $\Delta m = 0,12$ %, в масляному середовищі – $\Delta m = 0,09$ %, середовищі морської води – $\Delta m = 0,20$ %, річкової води – $\Delta m = 0,23$ %, бензину – $\Delta m = 0,11$ %, NaOH (50%) – $\Delta m = 0,07$ %. На основі експериментальних досліджень адгезійних, фізико-механічних, теплофізичних властивостей, зносостійкості та статистичної обробки результатів дослідження розроблено 3 варіанти композитних матеріалів та захисних покриттів на їх основі для практичного впровадження.

Розроблені епоксидно-поліефірні композитні матеріали та покриття на їх основі, технологія їх формування і нанесення впроваджено на підприємствах суднобудівної і автомобілебудівної промисловості, а саме: впроваджено результати роботи в ТОВ «Шипярд1930» (м. Херсон, Україна), «Lakiernictwo Samochodowe» (м. Гнезно, Польща). Також результати дослідження

впроваджено у навчальному процесі при підготовці аспірантів Херсонської державної морської академії.

Ключові слова: епоксидно-поліестерний композит, метилендіфенілдіізоціанат, ультрафіолетове опромінення, трибологічні властивості, зносостійкість, агресивне середовище, скануюча електронна мікроскопія, рентгенівський мікроаналіз.

ABSTRACT

Yakushchenko S.V. Regularities of formation of modified epoxy-polyester composites to increase the wear resistance of vehicle parts. – Manuscript of qualifying scientific work.

Dissertation in support of candidature for a doctor of philosophy in specialty 275 Transport technologies. – Kherson State Maritime Academy of Ministry of Education and Science of Ukraine, Kherson, 2020.

The scientific interest in the development and research of epoxy-polyester composites modified by ultraviolet light with the introduction of finely and dispersed additives of different physicochemical nature is due to the relevance of their implementation. In particular, for increasing of the service life of parts and mechanisms of vehicles, which allows to reduce the cost of their manufacture and repair. Additionally, it allows you to reduce the cost of overcoming friction forces and, as a consequence, to increase reliability and technical characteristics. At the same time, in-depth study of the composite materials structure using modern research methods will reveal processes in the area of mechanical interaction of surfaces, which in turn will allow to control the properties during the development of polymeric CMs with high operational characteristic.

The purpose of the dissertation is to establish the basic regularities of formation of modified epoxy-polyester composites to increase the wear resistance of vehicle parts and to issue recommendations for their creation of materials with high tribological properties that work under aggressive environments.

The introduction presents an assessment of the current state of the problem,

substantiates the relevance of the choice of the topic of the dissertation, formulates the purpose and objectives of research, presents the scientific novelty and practical significance of the results.

In the first section was analyzed the current state of the use of polymeric epoxy and polyester materials for the manufacture and repair of friction units of vehicles. The main directions of improving the performance of parts of friction units made on the basis of composite materials by introduce active disperse fillers and modifiers, which allows to influence the structure of composites and change their operational characteristics were considered.

In the second section was substantiated the choice of binder components, modifier, fillers for the formation of composite materials with high tribological properties. The generally accepted research methods are given: adhesive, physical and mechanical (flexural stresses, elasticity modulus, impact strength, residual stresses, adhesive strength at separation), thermophysical (thermal coefficient of linear expansion, heat resistance, glass transition temperature) tribological (friction coefficient, wear rate) properties. Additionally, modern methods of studying the structure of composite materials and fillers (IR spectral analysis, study of specific surface area, optical and scanning electron microscopy) are presented. The composition of the two-component bidispersed filler for composites with high operational characteristics was optimized by mathematical planning methods.

The third section is devoted to the optimization of the content of the polyester component and the methylene diphenyl diisocyanate modifier in the epoxy binder to improve the adhesion and cohesion properties. According to the results of adhesive, physical and mechanical and thermophysical studies of composite materials, it was found that the optimal content of polyester resin is $q = 80$ wt.% per $q = 100$ wt.% of epoxy oligomer. The developed material is characterized by the following properties: adhesive strength at separation – $\sigma_a = 47.0$ MPa, residual stresses – $\sigma_r = 2.7$ MPa. It is determined that at introduction of $q = 10$ wt.% of polyester binder ENYDYNE H 68372 TAE up to $q = 100$ wt.% of epoxy oligomer ED-20 values of physical and mechanical properties are maximum. It is shown that the stress state of

materials and the nature of chipping lines correlate with the indicators of physical and mechanical properties. It is proved that the introduction of polyester resin into the epoxy binder at $q = 10$ wt.% leads to an increase in the heat resistance of the matrix from $T = 341$ K to $T = 352$ K and a decrease in the linear shrinkage of the composite from $\Delta l = 0.31\%$ to $\Delta l = 0.06\%$. The values of the coefficients of thermal coefficient of linear expansion in all studied temperature ranges decrease compared to the TCLE of the epoxy matrix, and the glass transition temperature T_c increases from $T_c = 311$ K to $T_c = 318$ K, due to increase of the degree of crosslinking of the matrix. In the fourth section, a comprehensive study of the effect of ultraviolet radiation on the properties of epoxy-polyester composites. It is stated that the composite is characterized by the maximum values of the studied properties at the irradiation duration $\tau_0 = 5$ min and the irradiation wavelength of 365 nm. Values of physical and mechanical properties were determined: flexural stresses – $\sigma_{fl} = 57.0$ MPa, elasticity modulus – $E = 3.7$ GPa, impact strength – $W = 8.9$ kJ/m², and heat resistance under this mode of irradiation is $T = 354$ K. The features of activity and morphology of the surface of the fillers are considered. The specific surface area of fillers is determined. IR spectral analysis of mica, h-BN, CuO, WS₂ was performed, which allowed to evaluate the surface activity of the studied materials. In the range of $\nu = 400 \dots 4000$ cm⁻¹, the spectral characteristics for each of the powders were determined. All investigated spectra of powders are characterized by a significant intensity of the absorption bands of surface-active OH, C=O, C–H, –CH₂–, NH₂ groups. The results of the study of the specific surface area and IR spectral analysis of powdered materials suggest the effectiveness of the use of these powders in the form of antifriction fillers for epoxy-polyester composites.

According to the results of the study of physical and mechanical and thermophysical properties, the optimal ratios of powdered fillers were established: $q = 30$ wt.% (mica), $q = 60$ wt.% (CuO), $q = 60$ wt.% (h-BN) and $q = 5$ wt.% (WS₂) respectively. The composition of the bidispersed two-component filler in the epoxy-polyester binder for the formation of composite materials is optimized by mathematical planning using orthogonal central compositional planning of the

experiment.

In the fifth section presents the results of the study of tribological characteristics of composites and resistance to shock loads during operation in various aggressive environments. It has been experimentally determined that the contact temperature index of the specimen in the area of mechanical interaction of surfaces increases significantly with an increase of the sliding distance to $T = 366...369$ K during dry friction. The coefficient of friction in this case is $f = 0.33...0.35$. It is proved that that CM differs in improved tribological characteristics, which was tested in a seawater environment. The contact temperature in the friction area is stable and is $T_k = 295...298$ K. At the same time, the coefficient of friction is $f = 0.08...0.09$, which is 3 to 4 times lower in comparison to CM, which was tested at dry friction. In addition, it was found that the way of friction in different conditions is not significantly different and is $L = 5500...6000$ m. It was analyzed that when tested in a lubricating medium, the composite material is characterized by low wear rate and friction coefficient – $I_m = 0.25...0.30$ mg/km, $f = 0.03...0.04$. The temperature in the area of contact during friction in the lubricant was stable and was $T_k = 293...295$ K. The microstructure of the friction surface of the specimens was investigated by scanning electron microscopy analysis and the elemental composition of the CM surfaces was determined using X-ray microanalysis. It was found that the copper (II) oxide filler is located in the near-surface layer, and does not enter the process of friction at the initial stage of running-in of the material. It is confirmed that the system is heterogeneous, the disperse fillers are evenly distributed in the volume of the matrix. The existing processes of destruction and releasing of the material from the CM surface are not occur directly around the dispersed particles, which indicates a strong adhesion of the particles with the macromolecules of the matrix according to the molecular theory of adhesion. It is determined, that each of the investigated friction surfaces is formed due to the separate contact interaction of the microirregularities of the working pair, which is confirmed by a change in the ratio of atoms on the surface before and after the test, and with the presence of iron particles (0.71 %). It has been experimentally established that

holding the specimens for 30 days in aggressive environments: oil, sea water, river water, gasoline and alkaline environment (NaOH (50%)) does not significantly affect the ability of the polymer material to resist impact loads. The time of initiation of macrocrack growth for the specimen which was kept in the air was found – $\tau = 0.16 \mu\text{s}$. The value of maximum load that leads to the destruction of the specimen was $P_{\text{max}} = 2.47 \text{ kN}$. The critical deformation at this load was $l = 0.92 \text{ mm}$. It was determined that the composite material at the content $q = 60 \text{ pts.wt.}$ of hexagonal boron nitride and $q = 20 \text{ pts.wt.}$ of mica is characterized by a decrease in the adsorption of the environment on the surface of the material: a specimen, which was kept in the air – $\Delta m = 0.12\%$, in an oil environment – $\Delta m = 0.09\%$, seawater – $\Delta m = 0.20\%$, river water – $\Delta m = 0.23\%$, gasoline – $\Delta m = 0.11\%$, NaOH (50%) – $\Delta m = 0.07\%$. On the basis of experimental studies of adhesive, physical and mechanical, thermophysical properties, wear resistance and statistical processing of results of research 3 variants of composite materials and protective coatings on their basis for practical implementation are developed.

Developed epoxy-polyester composite materials and coatings based on them, the technology of their formation and application is implemented in the shipbuilding and automotive industries, namely: implemented the results of LLC «Shipyard1930» (Kherson, Ukraine), «Lakiernictwo Samochodowe» (Gniezno, Poland). Also, the results of the study were implemented in the educational process in the preparation of graduate students of the Kherson State Maritime Academy.

Key words: epoxy-polyester composite, methylene diphenyl diisocyanate, ultraviolet irradiation, tribological properties, wear resistance, aggressive environment, scanning electron microscopy, X-ray microanalysis.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у наукових фахових виданнях України:

1. Браїло, М.В., **Якущенко, С.В.**, Фесенко, І.П.: Оптимізація вмісту ініціатора у полієфірній матриці за її фізико-механічними властивостями. Наукові нотатки. **57**, 32–36 (2017). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar.* (Внесок дисертанта: формування матеріалів для дослідження фізико-механічних властивостей).
2. Браїло, М.В., Букетов, А.В., **Якущенко, С.В.**, Dulebova, L.: Застосування методу планування експерименту при формуванні полімерного композиту з поліпшеними експлуатаційними характеристиками для його використання у засобах транспорту. Наукові нотатки. **60**, 58–68 (2017). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar.* (Внесок дисертанта: участь у проведенні математичного планування експериментальних досліджень та аналіз отриманих результатів).
3. Ходаковський, О.В., Амелін, М.Ю., Гусєв, В.М., **Якущенко, С.В.**, Браїло, М.В.: Захисні покриття з двокомпонентною добавкою для транспортної техніки. Науковий вісник Херсонської державної морської академії. **2** (17), 218–229 (2017). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar.* (Внесок дисертанта: участь у проведенні математичного планування експериментальних досліджень).
4. Браїло, М.В., Букетов, А.В., **Якущенко, С.В.**, Яцюк, М.В.: Дослідження теплофізичних властивостей епокси-полієфірних композитів, модифікованих метилендіфенілдіізоціанатом. Наукові нотатки. **63**, 27–33 (2018). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar.* (Внесок дисертанта: аналіз результатів дослідження і обґрунтування механізму впливу модифікатора на теплофізичні властивості матеріалів).
5. **Якущенко, С.В.**, Гусєв, В.М., Стухляк, Д.П.: Дослідження адгезійної міцності і залишкових напружень епоксидних нанокompозитів. Вісник ХНТУ. **3** (66), 326–331 (2018). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу*

- даних Google Scholar.* (Внесок дисертанта: формування матеріалів для експериментальних досліджень адгезійних властивостей та залишкових напружень).
6. Stukhlyak, D.P., **Yakushchenko, S.V.**: Influence of nanoparticles on the physical and mechanical properties of modified epoxy-composite coatings. *J. Hydrocarb. Power Eng.* **5**, 14–21 (2018). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar.* (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень фізико-механічних властивостей).
7. Brailo, M.V., Buketov, A.V., Kobelnyk, O.S., **Yakushchenko, S.V.**, Sapronova, A.V., Sapronov, O.O., Vasilenko, A.O.: Оптимізація вмісту добавок у епоксидно-поліефірному зв'язувачі для підвищення когезійної міцності композитів. *Sci. Bull. UNFU.* **28**, 71–77 (2018). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar. (doi:10.15421/40281114)* (Внесок дисертанта: формування матеріалів для експериментальних досліджень когезійних властивостей).
8. Браїло, М.В., Стухляк, Д.П., Кобельник, О.С., **Якущенко, С.В.**, Рачинський, В.В.: Теплофізичні властивості епоксидних композитів, наповнених сумішами нанодисперсних сполук. *Вісник ХНТУ.* **1** (68), 11–18 (2018). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar.* (Внесок дисертанта: обґрунтування результатів дослідження).
9. Букетов, А.В., Браїло, М.В., Кобельник, О.С., **Якущенко, С.В.**, Сапронова, А.В.: Розроблення епоксидно-поліефірної матриці з поліпшеними фізико-механічними властивостями для відновлення засобів транспорту. *Наукові нотатки.* **66**, 30–36 (2019). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar.* (Внесок дисертанта: обробка результатів експерименту).

Статті у наукових фахових виданнях України,

які входять до міжнародних наукометричних баз даних:

1. Sapronov, O.O., Buketov, A.V., Marushchak, P.O., Panin, S.V. Brailo, M.V., **Yakushchenko, S.V.**, Sapronova, A.V., Leshchenko, O.V., Menou, A.: Research of crack initiation and propagation under loading for providing impact resilience of protective coating. *Funct. Mater.* **26**, 114–120 (2019). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science*

(doi:10.15407/fm26.01.114) (Внесок дисертанта: аналіз результатів досліджень властивостей композитів).

2. Букетов, А.В., Браїло, М.В., **Якущенко, С.В.**, Яцюк, В.М.: Розроблення епоксиполіефірної матриці з поліпшеними адгезійними та фізико-механічними властивостями зі застосуванням ізоціанатного модифікатора. Фізико-хімічна механіка матеріалів. 55, 31–36 (2019). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: аналіз результатів дослідження і обґрунтування механізму впливу модифікатора на властивості матеріалів).

Buketov, A. V., Brailo, M. V., **Yakushchenko, S. V.**, Yatsyuk, V.M.: Development of an Epoxy-Polyester Matrix with Improved Adhesive and Physicomechanical Properties with the Use of Isocyanate Modifier. Mater. Sci. 55, 168–174 (2019). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (doi:10.1007/s11003-019-00284-1)* (Внесок дисертанта: проведення експерименту та обговорення одержаних результатів дослідження адгезійних та фізико-механічних властивостей композитів).

Статті у наукових виданнях інших держав,

які входять до міжнародних наукометричних баз даних:

1. Brailo, M.V., Buketov, A.V., **Yakushchenko, S.V.**, Sapronov, O.O., Dulebova, L.: Optimization of contents of two-component polydispersed filler by applying the mathematical design of experiment in forming composites for transport repairing. Bull. Karaganda Univ. “Mathematics” Ser. 1 (89), 93–104 (2018). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Web of Science (doi:10.31489/2018M1/93-104)* (Внесок дисертанта: проведення математичного планування експерименту та обґрунтування отриманих результатів).
2. Brailo, M., Buketov, A., **Yakushchenko, S.**, Sapronov, O., Vynar, V., Kobelnik, O.: The Investigation of Tribological Properties of Epoxy-Polyether Composite Materials for Using in the Friction Units of Means of Sea Transport. Mater. Perform. Charact. 7, 275–299 (2018). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (doi:10.1520/MPC20170161)*

- (Внесок дисертанта: проведення експерименту та аналіз результатів дослідження трибологічних властивостей матеріалів).
3. Buketov, A., Brailo, M., **Yakushchenko, S.**, Saprionova, A.: Development of Epoxy-Polyester Composite with Improved Thermophysical Properties for Restoration of Details of Sea and River Transport. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2018**, 1–6 (2018). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (doi:10.1155/2018/6378782)* (Внесок дисертанта: проведення експерименту та аналіз результатів дослідження теплофізичних властивостей).
 4. Buketov, A.V., Brailo, M.V., **Yakushchenko, S.V.**, Saprionov, O.O., Smetankin, S.O.: The formulation of epoxy-polyester matrix with improved physical and mechanical properties for restoration of means of sea and river transport. *J. Mar. Eng. Technol.* 1–6 (2018). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Scopus (doi:10.1080/20464177.2018.1530171)* (Внесок дисертанта: проведення експерименту та обговорення одержаних результатів дослідження фізико-механічних властивостей композитів).
 5. Buketov, A.V., Saprionov, O.O., Brailo, M.V., Maruschak, P.O., **Yakushchenko, S.V.**, Panin, S.V., Nigalatiy, V.D.: Dynamics of destruction of epoxy composites filled with ultra-dispersed diamond under impact conditions. *Mech. Adv. Mater. Struct.* **27**, 725–733 (2020). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Scopus (doi:10.1080/15376494.2018.1495788)* (Внесок дисертанта: обговорення результатів дослідження ударних навантажень на властивості композитів).
 6. Akimov, A.V., Buketov, A.V., Saprionov, A.A., Brailo, M.V., **Yakushchenko, S.V.**, Smetankin, S.A.: Development of polymer composites with improved thermophysical properties for shipbuilding and ship repair. *Compos. Mech. Comput. Appl. An Int. J.* **10**, 117–134 (2019). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (doi:10.1615/CompMechComputApplIntJ.2018026989)* (Внесок дисертанта: математична обробка результатів експерименту).
 7. Buketov, A.V., Brailo, M.V., Stukhlyak, D.P., **Yakushchenko, S.V.**, Cherniavskiy, V.V., Husiev, V.M., Dmitriev, D.A., Yatsyuk, V.M., Bezbakh, O.M., Negrutza, R.Y.: Optimization of components in development of

- polymeric coatings for restoration of transport vehicles. Bull. Karaganda Univ. “Mathematics” Ser. **4** (92), 119–131 (2018). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Web of Science (doi:10.31489/2018M4/119-131)* (Внесок дисертанта: проведення математичного планування експерименту та обґрунтування отриманих результатів).
8. Buketov, A., Brailo, M., **Yakushchenko, S.**, Sapronov, O., Vynar, V., Bezbakh, O., Negrutza, R.: Investigation of Tribological Properties of Two-Component Bidisperse Epoxy-Polyester Composite Materials for Its Use in the Friction Units of Means of Sea Transport. Period. Polytech. Mech. Eng. **63**, 171–182 (2019). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Scopus (doi:10.3311/PPme.13161)* (Внесок дисертанта: дослідження трибологічних властивостей епокси-поліефірних композитів).
9. Buketov, A., Sapronov, O., Brailo, M., Stukhlyak, D., **Yakushchenko, S.**, Buketova, N., Sapronova, A., Sotsenko, V.: The Use of Complex Additives for the Formation of Corrosion- and Wear-Resistant Epoxy Composites. Adv. Mater. Sci. Eng. **2019**, 1–5 (2019). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (doi:10.1155/2019/8183761)* (Внесок дисертанта: обговорення отриманих результатів).
10. Brailo, M.V., Bezbakh, O.M., Husiev, V.M., **Yakushchenko, S.V.**: Modified epoxy matrix with improved properties for protection of transport vehicles. Bull. Karaganda Univ. “Mathematics” Ser. **3** (95), 88–100 (2019). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Web of Science (doi:10.31489/2019M2/88-100)* (Внесок дисертанта: проведення математичного планування експерименту та обговорення отриманих результатів).
11. Sapronov, O., Buketov, A., Sapronova, A., Sotsenko, V., Brailo, M., **Yakushchenko, S.**, Maruschak, P., Smetankin, S., Kulinich, A., Kulinich, V., Poberezhna, L.: The Influence of the Content and Nature of the Dispersive Filler at the Formation of Coatings for Protection of the Equipment of River and Sea Transport. SAE Int. J. Mater. Manuf. **13**, 05-13-01–0006 (2020). doi:10.4271/05-13-01-0006 (Внесок дисертанта: обговорення отриманих результатів)

Патенти

1. Корозійнотривке епоксидне покриття: пат. 127445 Україна: МПК (2018.01) C08L 63/00, C09D 163/00. № u201803745; заявл. 06.04.18; опубл. 25.07.18, Бюл. № 14. (Внесок дисертанта: обговорення результатів експерименту).
2. Епоксидне зв'язуюче з поліпшеними адгезійними властивостями: пат. 128447 Україна: МПК (2018.01) C08L 63/00. № a201700480; заявл. 18.01.17; опубл. 25.09.18, Бюл. № 18. (Внесок дисертанта: обговорення результатів експерименту).
3. Спосіб отвердіння епоксидної матриці: пат. 128448 Україна: МПК (2018.01) C09D 163/00, C08J 3/28. № a2017 00482; заявл. 18.01.17; опубл. 25.09.18, Бюл. № 18. (Внесок дисертанта: обговорення результатів експерименту).
4. Модифікований епоксидний композит: пат. 128827 Україна: МПК (2018.01) C08L 63/00. № a201803716; заявл. 06.04.18; опубл. 10.10.18, Бюл. № 19. (Внесок дисертанта: обговорення результатів експерименту).
5. Епоксидне зв'язуюче з поліпшеними фізико-механічними властивостями: пат. 128672 Україна: МПК (2018.01) C08L 63/00, C09D 163/00. №a201700099; заявл. 03.01.17; опубл. 10.10.18, Бюл. № 19. (Внесок дисертанта: обговорення результатів експерименту).
6. Епоксидний композит з нанодисперсним наповнювачем: пат. 128830 Україна: МПК (2018.01) C08L 63/00. № u201803754; заявл. 06.04.18; опубл. 10.10.18, Бюл. № 19. (Внесок дисертанта: обговорення результатів експерименту).
7. Епоксидне зв'язуюче на основі епоксидної смоли та отверджувача з поліпшеними адгезійними властивостями: пат. 129018 Україна: МПК (2018.01) C09D 163/00, C08L 63/00. № a201700076; заявл. 03.01.17; опубл. 25.10.18, Бюл. № 20. (Внесок дисертанта: обговорення результатів експерименту).
8. Епоксидне покриття із підвищеною когезійною міцністю: пат. 129620 Україна: МПК (2018.01) C09D 163/00, C08L 63/00. № u201803764; заявл. 06.04.18; опубл. 12.11.18, Бюл. № 21. (Внесок дисертанта: обговорення результатів експерименту).

9. Спосіб визначення модуля поздовжньої пружності зразків матеріалів та готових виробів: пат. 130254 Україна: МПК (2018.01) G01N 3/00, G01N 3/42 (2006.01). № u201807099; заявл. 23.06.18; опубл. 26.11.18, Бюл. № 22. (Внесок дисертанта: обговорення результатів експерименту).
10. Модифіковане епоксидне зв'язуюче з підвищеними адгезійними властивостями: пат. 137913 Україна: МПК (2019.01) C08L 63/00, C09D 5/08 (2006.01). № u201904329; заявл. 22.04.19; опубл. 11.11.19, Бюл. № 21. (Внесок дисертанта: обговорення результатів експерименту).
11. Спосіб отвердіння модифікованого епоксидного зв'язуючого з підвищеними адгезійними властивостями: пат. 137916 Україна: МПК (2019.01) C08L 63/00, C09D 4/00. № u201904332; заявл. 22.04.19; опубл. 11.11.19, Бюл. № 21. (Внесок дисертанта: обговорення результатів експерименту).
12. Модифіковане епоксидне зв'язуюче з поліпшеними теплофізичними властивостями: пат. 137922 Україна: МПК (2019.01) C08L 63/00, C09D 4/00. № u201904344; заявл. 22.04.19; опубл. 11.11.19, Бюл. № 21. (Внесок дисертанта: обговорення результатів експерименту).

Тези наукових доповідей:

1. Браїло, М.В., Кобельник, О.С., **Якущенко, С.В.**, Bencheikh, L., Яцюк, В.М.: Дослідження ударної в'язкості епоксикомпозитних матеріалів. Матеріали 7-ї Міжнародної наук.-практ. конф. «Сучасні енергетичні установки на транспорті і технології та обладнання для їх обслуговування». pp. 161–162., Херсон, 22–23 вересня (2016). (Внесок дисертанта: постановка експерименту та аналіз результатів досліджень композитів).
2. Nigalatiy, V., Brailo, M., Kobelnyk, O., **Yakushchenko, S.**: Adhesive strength of modified by benzene-1,3-diamine ероху matrix. Международная научная конференция «Ukraine – Bulgaria – European Union: contemporary state and perspectives». pp. 37–38. , Varna, 10-16 September (2016). (Внесок дисертанта: обговорення результатів досліджень).

3. Браїло, М.В., Кобельник, О.С., **Якущенко, С.В.**: Створення епоксикомпозитних матеріалів з поліпшеними трибологічними властивостями в умовах впливу агресивного середовища. Міжнародна науково-практична конференція «Розвиток інноваційної діяльності в галузі технічних і фізико-математичних наук». pp. 189–191., Миколаїв, 22-24 вересня (2016). (Внесок дисертанта: обговорення результатів дослідження трибологічних властивостей).
4. Браїло, Н.В., Кобельник, О.С., **Якущенко, С.В.**, Мансур, А.-Д.А.А.: Применение метода математического планирования эксперимента для оптимизации состава защитных покрытий с улучшенными механическими свойствами. Материалы междунар. науч. конф. Современные проблемы математики, механики и информатики. pp. 77–78., Караганда, 9-10 декабря (2016). (Внесок дисертанта: математична обробка результатів дослідження).
5. Браїло, М.В., Кобельник, О.С., **Якущенко, С.В.**, Нігалатій, В.Д., Мансур, А.Д.А.А.: Розроблення полімерної матриці з поліпшеними адгезійними властивостями на основі епоксидного та поліефірного зв'язуючого. Матеріали V Міжнародної науково-технічної конференції молодих учених та студентів „Актуальні задачі сучасних технологій“. pp. 76–76, Тернопіль 17–18 листопада (2016). (Внесок дисертанта: проведення експерименту та аналіз результатів досліджень властивостей).
6. Браїло, М.В., **Якущенко, С.В.**, Сапронов, О.О., Кобельник, О.С.: Створення полімерної матриці для ремонту елементів водного транспорту. Матеріали Всеукраїнської наук.-практ. конф. присвяченої пам'яті заслуженого винахідника України академіка АН вищої школи України, доктора технічних наук, професора Нагорняка Степана Григоровича «Обладнання і технології сучасного машинобудування». р. 42., Тернопіль, 11–12 травня (2017). (Внесок дисертанта: проведення експерименту та обговорення результатів досліджень).
7. Браїло, М.В., **Якущенко, С.В.**, Вухерех, Т.: Дослідження фізико-механічних властивостей поліефірної матриці для застосування при ремонті деталей та механізмів морського транспорту. Матеріали ІХ-ї Міжнарод. наук.-практ.

- конф. «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті (MINTT–2017)». р. 301., Херсон, 23–25 травня (2017). (Внесок дисертанта: аналіз результатів досліджень властивостей композитів).
8. Браїло, М.В., **Якущенко, С.В.**, Кобельник, О.: Розроблення епоксидно-поліефірної матриці для захисту та відновлення елементів транспорту. Міжнародна наук.-практ. конф. «Транспорт: механічна інженерія, експлуатація, матеріалознавство». р. 110., Херсон, 21–22 вересня (2017). (Внесок дисертанта: підготовка зразків та обробка результатів експерименту).
9. Браїло, М.В., Dulebova, L., **Якущенко, С.В.**, Винар, В.А., Кобельник, О.С.: Розроблення епоксидно-поліефірного композитного матеріалу для використання у вузлах тертя засобів транспорту. Міжнародна науково-технічна конференція «Суднова енергетика: стан та проблеми». pp. 164–167., Миколаїв, 8-10 листопада (2017). (Внесок дисертанта: проведення експерименту, аналіз результатів досліджень трибологічних властивостей).
10. Букетов, А.В., Браїло, М.В., **Якущенко, С.В.**: Дослідження впливу агресивних середовищ на ударну в'язкість епокси-поліефірних композитів. Матеріали VI-ї Міжнародної науково-практичної конференції «Структурна релаксація у твердих тілах». pp. 165–167., Вінниця, 22-24 травня (2018). (Внесок дисертанта: проведення експерименту, аналіз результатів досліджень впливу ударних навантажень на властивості композитів).
11. Букетов, А.В., Браїло, М.В., **Якущенко, С.В.**, Яцюк, В.М., Амелін, М.Ю.: Дослідження адгезійних та фізико-механічних властивостей епокси-поліефірної матриці модифікованої метилендіфенілдіізоціанатом. Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції до 100 річчя з дня заснування НАН України та на вшанування пам'яті Івана Пулюя (100 річчя з дня смерті) «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій». р. 31., Тернопіль, 22–24 травня (2018). (Внесок дисертанта: проведення експерименту, аналіз результатів досліджень впливу модифікатора на адгезійні та фізико-механічні властивості).
12. Браїло, М.В., **Якущенко, С.В.**, Кобельник, О.С., Янутенене, Й.: Дослідження теплофізичних властивостей епоксидно-поліефірних

композитів для деталей морського і річкового транспорту. Матеріали X-ї Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті (MINTT-2018)». р. 275., Херсон, 29–31 травня (2018). (Внесок дисертанта: проведення експерименту, аналіз результатів досліджень теплофізичних властивостей).

13. Браїло, М.В., **Якущенко, С.В.**, Сапронова, А.В., Букетова, Н.М., Соценко, В.В., Кобельник, О.С.: Дослідження впливу матилендіфенілдіізоціанату на теплофізичні властивості епокси-поліефірних композитів. Матеріали IV-ої Міжнародної наук.-практ. конф. «Сучасні технології промислового комплексу: базові процесні інновації». р. 95., Херсон, 12–16 вересня (2018). (Внесок дисертанта: проведення експерименту, аналіз результатів досліджень впливу модифікатора на теплофізичні властивості матеріалів).
14. **Якущенко, С.В.**: Применение метода планирования эксперимента при формировании композитного материала с двухкомпонентным дисперсным наполнителем для транспортных средств. Материалы Международной научной конференции, приуроченной к 70-летию доктора физико-математических наук, профессора Рамазанова Мурата Ибраевича «Теоретические и прикладные вопросы математики, механики и информатики». pp. 199–200., Караганда, 12–13 июня (2019).
15. Браїло, М.В., **Якущенко, С.В.**, Сапронов, О.О., Dulebova, L., Василенко, А.О.: Створення епокси-поліефірної матриці з поліпшеними експлуатаційними характеристиками для відновлення засобів транспорту. III Міжнародна науково-практична конференція «Розвиток інноваційної діяльності в галузі технічних і фізико-математичних наук». pp. 141–143., Миколаїв, 12-14 вересня (2019). (Внесок дисертанта: підготовка зразків та обробка результатів експерименту).
16. Сапронова, А.В., Соценко, В.В., Антоніо, Б., Браїло, М.В., **Якущенко, С.В.**: Розроблення епоксидних композитів армованих дискретними волокнами для деталей водного транспорту. In: Міжнародна науково-технічна конференція «Суднова енергетика: стан та проблеми». pp.

306–308., Миколаїв, 7-8 листопада (2019). (Внесок дисертанта: аналіз результатів досліджень та їх обговорення).

17. **Якущенко, С.В.**, Браїло В.В., Василенко А.О.: Дослідження дисперсних наповнювачів для формування полімеркомпозитних матеріалів для використання в засобах транспорту. In: Міжнародна науково-технічна конференція до 60 річчя з дня заснування Тернопільського національного технічного університету імені Івана Пулюя та 175 річчя з дня народження Івана Пулюя «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій». pp. 46–47., Тернопіль, 14-15 травня (2020). (Внесок дисертанта: проведення експерименту, аналіз результатів досліджень дисперсних наповнювачів).

ЗМІСТ

ВСТУП	27
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ ТА ПОСТАНОВКА ЗАВДАНЬ ДОСЛІДЖЕННЯ	35
1.1. Загальні відомості про полімерні епоксидні та поліефірні композити	35
1.2. Використання полімерних композитних матеріалів для виготовлення та ремонту вузлів тертя засобів транспорту	47
1.3. Основні напрямки підвищення експлуатаційних властивостей деталей вузлів тертя, виготовлених на основі композитних матеріалів	57
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	63
2.1. Характеристика та властивості досліджуваних матеріалів.....	63
2.2. Методи досліджень.....	67
2.2.1. Дослідження адгезійної міцності.....	67
2.2.2. Дослідження залишкових напружень.	68
2.2.3. Методи фізико-механічних досліджень.....	69
2.2.4. Випробування теплофізичних властивостей.....	70
2.2.5. Дослідження питомої площі поверхні наповнювачів.	71
2.2.6. Метод дослідження впливу ультрафіолетового опромінення.....	71
2.2.7. Дослідження трибологічних властивостей.....	72
2.2.8. Методи вивчення структури і міжфазової взаємодії.....	73
2.3. Оптимізація складу епокси-поліефірних композитних матеріалів методом математичного планування експерименту	74
РОЗДІЛ 3 ТЕХНОЛОГІЧНІ І ФІЗИЧНІ ОСНОВИ ФОРМУВАННЯ ЕПОКСИ-ПОЛІЕФІРНИХ МАТЕРІАЛІВ ТРИБОЛОГІЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ.....	79
3.1. Оптимізація вмісту ініціатора у поліефірній матриці за її адгезійними та фізико-механічними властивостями	80

3.2. Створення двокомпонентної полімерної матриці з поліпшеними адгезійними властивостями для відновлення деталей морського та річкового транспорту.....	85
3.3. Розроблення епокси-поліефірної матриці з поліпшеними фізико-механічними властивостями для відновлення засобів морського та річкового транспорту.....	87
3.4. Розроблення епокси-поліефірного композиту з поліпшеними теплофізичними властивостями для відновлення деталей морського і річкового транспорту.....	94
3.5. Розроблення епокси-поліефірної матриці з поліпшеними адгезійними та фізико-механічними властивостями із застосуванням модифікатора метилендіфенілдіізоціанату	99
3.6. Дослідження теплофізичних властивостей епокси-поліефірних композитів, модифікованих метилендіфенілдіізоціанатом.....	104
3.7. Висновки.....	110
РОЗДІЛ 4 ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ УЛЬТРАФІОЛЕТОВОГО ОПРОМІНЕННЯ ТА ДИСПЕРСНИХ НАПОВНЮВАЧІВ РІЗНОЇ ПРИРОДИ НА ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИ-ПОЛІЕФІРНИХ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ	114
4.1. Оптимізація технологічних регламентів обробки ультрафіолетовим опроміненням композитних матеріалів.....	114
4.2. Дослідження морфології та активності поверхні дисперсних добавок для формування полімеркомпозитних матеріалів	121
4.3. Дослідження впливу дисперсних та дрібнодисперсних наповнювачів на фізико-механічні властивості епокси-поліефірних композитних матеріалів оброблених ультрафіолетовим опроміненням ...	130
4.4. Дослідження впливу наповнювачів різної природи та дисперсності на теплофізичні властивості епокси-поліефірних композитних матеріалів, оброблених ультрафіолетовим опроміненням.....	135

4.5. Застосування методу математичного планування експерименту для встановлення оптимального вмісту двокомпонентного наповнювача у епокси-поліефірній матриці, обробленій ультрафіолетовим опроміненням	143
4.5.1. Оптимізація складу бідисперсного наповнювача в двокомпонентній епокси-поліефірній матриці методами математичного планування.	143
4.5.2. Оптимізація складу бідисперсного наповнювача в двокомпонентній епокси-поліефірній матриці для формування функціонального композиту.	152
4.6. Висновки.....	162
РОЗДІЛ 5 ТРИБОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИ-ПОЛІЕФІРНИХ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ ОПРОМІНЕНИХ УЛЬТРАФІОЛЕТОМ .	167
5.1. Дослідження трибологічних властивостей епокси-поліефірних композитних матеріалів для використання у вузлах тертя засобів морського транспорту	167
5.2. Дослідження трибологічних властивостей двокомпонентного бідисперсного епокси-поліефірного композитного матеріалу для його використання у вузлах тертя засобів морського транспорту	192
5.3. Дослідження ударної в'язкості епокси-поліефірних матеріалів для використання у агресивних середовищах на водному транспорті.	211
5.4. Технологія формування та практичне впровадження епокси-поліефірних композитних матеріалів з підвищеними експлуатаційними характеристиками.	222
5.5. Висновки.....	228
ОСНОВНІ ВИСНОВКИ ТА НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ	234
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	238
ДОДАТКИ.....	261

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

КМ	композитний матеріал
ПКМ	полімерний композитний матеріал
ЕПК	епокси-поліефірний композит
РЗО	реакційноздатний олігомер
ПС	поліефірна смола
ПЕПА	поліетиленполіамін
УФО	ультрафіолетове опромінення
СЕМ	скануючий електронний мікроскоп
S_w	питома площа поверхні
I_m	масова інтенсивність зносу
f	коефіцієнт тертя
Δm	втрата маси
T	теплостійкість (за Мартенсом)
Δl	лінійна усадка
ТКЛР, α	термічний коефіцієнт лінійного розширення
T_c	температура склування
σ_a	адгезійна міцність при відриві
σ_3	залишкові напруження
E	модуль пружності при згинанні
σ_{32}	руйнівні напруження при згинанні
W, W'	ударна в'язкість

ВСТУП

Актуальність теми. На сьогодні постійно збільшуються темпи розвитку промисловості, у тому числі і полімерних композитів. Постійно розширюється збут продукції, що потребує його транспортування між країнами з достатньо різним географічним розташуванням. Одним із основних та ефективних засобів транспорту, що використовується при перевезенні продукції є морські судна. При виконанні операцій з перевезенням важливим є час, який залежить від погодних умов, технічних характеристик та надійності самого судна. До забезпечення надійності та високих технічних характеристик засобів морського транспорту ставлять високі вимоги, у тому числі до міцності деталей та вузлів. Процеси спрацювання зумовлені зношуванням тертьових поверхонь, що значно знижує надійність механізмів, підвищує енергетичні витрати на подолання сил тертя. Внаслідок цього виникає необхідність ремонту, що передбачає економічні затрати. На сьогодні постійно розробляють нові матеріали, які відрізняються підвищеними експлуатаційними характеристиками і водночас економічною рентабельністю при експлуатації. Ефективно у даному напрямку використовують полімерні матеріали, які відрізняються незначною вартістю, простотою виготовлення та експлуатаційними характеристиками. Застосування таких матеріалів дозволяє підвищити ресурс роботи деталей і механізмів засобів транспорту, знизити затрати на їх виготовлення та ремонт, зменшити витрати на подолання сил тертя, що підвищує надійність і технічні характеристики деталей та механізмів судна. Отже, розроблення полімерних матеріалів з поліпшеними і наперед заданими антифрикційними властивостями та зносостійкістю є актуальним завданням сучасного матеріалознавства.

Розробленням полімерних матеріалів з поліпшеними експлуатаційними характеристиками займається широке коло дослідників як в Україні так і в прогресивних країнах світу. Слід зазначити, що простотою при формуванні і поліпшеними властивостями відрізняються полімери на основі епоксидних та

поліефірних смол. У роботах А.В. Букетова, П.Д. Стухляка, Є.П. Мамуні, О.І. Бурі, В.І. Похмурського (Україна), Ruggiero A. (Італія), Guoliang Pan (Китай) у вигляді основи для формування композитних матеріалів (КМ) використовують епоксидні смоли. У працях авторів Naga Raju B., Ramji K., Prasad V.S.R.K. (Індія), Ibrahim R.A. (Єгипет), Hou Y., Hu W., Gui Z., Hu, Y. (Китай) описані властивості матеріалів на основі поліефірних смол. Цікавим є дослідження антифрикційних матеріалів, створених на основі полімерної матриці, яка поєднує вищезазначені смоли. Також відомо, що покращують властивості КМ за допомогою регулювання режимів технології їх формування та шляхом введення дисперсних наповнювачів. У той же час важливим для вивчення процесів, які визначають трибологічні властивості композитів, є аналіз поверхні тертя зразків після дослідження. Це дає можливість не лише отримати інформацію про властивості КМ, але й виявити процеси у області механічної взаємодії тіл пари тертя, що у свою чергу дозволить прогнозовано керувати властивостями при розробленні полімерних КМ з підвищеними експлуатаційними характеристиками.

Отже, тематика дисертаційної роботи пов'язана з різними сферами транспортних технологій, вона об'єднує ремонт, відновлення та експлуатацію транспортних засобів, що свідчить про взаємозв'язок транспортної галузі з матеріалознавством, і, безпосередньо, з полімерними композитними матеріалами. Також було виявлено закономірності впливу ультрафіолетового опромінення на властивості епокси-поліефірних матеріалів. Тематика є актуальною, вона пов'язана з дослідженнями українських та іноземних вчених та містить низку відкритих питань та важливих завдань.

Мета і завдання дослідження. *Метою роботи є встановлення основних закономірностей формування модифікованих епокси-поліефірних композитів для підвищення зносостійкості деталей транспортних засобів.*

Для досягнення мети необхідно було вирішити наступні теоретичні та практичні завдання:

1. Розробити епокси-поліефірну матрицю з поліпшеними адгезійними, фізико-механічними та теплофізичними властивостями на основі реакційноздатних олігомерів.
3. Дослідити вплив модифікатора на властивості епокси-поліефірної матриці.
4. Встановити вплив дисперсних наповнювачів різної природи та форми на властивості композитних матеріалів і дослідити фізико-хімічну взаємодію на межі поділу фаз «полімерна матриця – наповнювач».
5. Дослідити вплив ультрафіолетової обробки на епокси-поліефірний зв'язувач, для отримання композитів з підвищеними адгезійними, фізико-механічними, теплофізичними та трибологічними властивостями.
6. Встановити взаємозв'язок структури композитів з їх адгезійними, фізико-механічними, теплофізичними властивостями за наявності дисперсних та дрібнодисперсних наповнювачів.
7. Оптимізувати вміст бідисперсного наповнювача в епокси-поліефірній матриці для отримання композитів з поліпшеними експлуатаційними характеристиками у комплексі.
8. Розробити композитний матеріал та технологію формування епокси-поліефірних матеріалів з бідисперсним наповнювачем для створення матеріалів з підвищеними трибологічними властивостями, які працюють в умовах впливу агресивних середовищ.

Об'єктом дослідження є епокси-поліефірні композитні матеріали, оброблені ультрафіолетовим опроміненням, що містять модифікатор та дисперсні наповнювачі різної природи.

Предметом дослідження є фізико-хімічні закономірності впливу ультрафіолетового опромінення на формування модифікованих дисперсно наповнених епокси-поліефірних композитів та їх властивості.

Методи дослідження. У дисертаційній роботі застосовано експериментально-теоретичні: сучасні методики спектральних вимірювань

(ІЧ-спектрофотометр «IRAffinity-1»), дослідження структури та міжфазової взаємодії методом скануючої електронної мікроскопії (скануючий електронний мікроскоп ZEISS EVO 40XVP; металографічний мікроскоп моделі XJL-17AT з камерою Levenhuk C310 NG (3,2 Mega Pixels)); відомі методи дослідження адгезійної міцності, залишкових напружень, фізико-механічних, теплофізичних властивостей і трибологічних властивостей (випробувальна машина 2070 СМТ-1) композитів; метод дослідження питомої площі поверхні наповнювачів (прилад Товарова). Для оптимізації бідисперсного наповнювача у композитному матеріалі застосовані методи комп'ютерної та статистичної обробки результатів.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Розроблено полімерну матрицю з покращеними адгезійними властивостями наступного складу: епоксидний олігомер марки ЕД-20 (100 мас.ч.), поліефірна смола марки ENYDYNE H 68372 TAE (80 мас.ч.), твердник ПЕПА (10 мас.ч.), твердник Butox-M50 (1,5 мас.ч.), модифікатор 4,4-MDI (0,25 мас.ч.), яка відрізняється раціональним співвідношенням компонентів, що дозволяє порівняно з епоксидною матрицею підвищити адгезійну міцність при відриві від $\sigma_a = 18,2$ МПа до $\sigma_a = 55$ МПа.

2. Вперше встановлено механізм фізико-хімічної взаємодії модифікатора метилендіфенілдіізоціанату з макромолекулами інгредієнтів зв'язувача при структуроутворенні епокси-поліефірних матеріалів, який полягає у взаємодії функціональних груп –NCO добавки із залишковими гідроксильними та третинними аміногрупами епоксидного олігомеру, а також з карбоксильними групами поліефірної смоли, що дозволяє за незначного вмісту модифікатора (0,25...0,50 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидної смоли) підвищити у комплексі фізико-механічні та теплофізичні властивості розробленої матриці.

3. Досліджено вплив дисперсних часток на процеси структуроутворення матеріалів на межі поділу фаз «полімерна матриця – наповнювач», що дозволяє за рахунок значної питомої площі поверхні добавок та наявності

поверхнево-активних груп отримати композитні матеріали з підвищеними показниками фізико-механічних та теплофізичних властивостей.

4. Запропоновано технологію модифікування полімерних композицій ультрафіолетовим опроміненням впродовж часу $\tau = 5$ хв за довжини хвилі $\lambda = 365$ нм, яка забезпечує пришвидшення перебігу процесів структуроутворення матеріалів і підвищення їх когезійної міцності.

5. З використанням методів математичної статистики оптимізовано склад двокомпонентного бідисперсного наповнювача у розробленому епоксиполіефірному зв'язувачі і обґрунтовано, що введення у вигляді основного наповнювача – слюди (20...30 мас.ч.) та додаткового – CuO (60 мас.ч.) дозволяє отримати додаткове поліпшення антифрикційних властивостей композитних матеріалів за рахунок взаємодії активних центрів на поверхні добавок з групами і сегментами зв'язувача.

6. Запропоновано епоксиполіефірні матеріали трибологічного призначення для підвищення експлуатаційно-ремонтних характеристик технологічного устаткування морського та річкового транспорту, а також технологічні умови їх формування.

Особистий внесок здобувача. Дисертаційна робота – самостійна наукова праця, в якій висвітлені власні наукові результати, що дозволили виконати поставлені завдання. Автору належать вибір об'єкту та предмету, методик дослідження, а також теоретичне обґрунтування результатів. Здобувачем виготовлено та досліджено експериментальні зразки композитів, узагальнено та описано отримані результати, сформульовано практичні рекомендації для впровадження розробленої технології у виробництво. Обґрунтування та аналіз отриманих результатів здійснено у творчій співпраці з науковим керівником. Основні результати дисертаційної роботи отримані автором самостійно.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи було оприлюднено на Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні енергетичні установки на транспорті і технології та обладнання для їх

обслуговування» (Херсон, 2016 р.), Міжнародній науковій конференції «Ukraine – Bulgaria – European Union: contemporary state and perspectives» (Варна, 2016 р.), Міжнародній науково-практичній конференції «Розвиток інноваційної діяльності в галузі технічних і фізико-математичних наук» (Миколаїв, 2016, 2019 р.р.), Международной научной конференции «Современные проблемы математики, механики и информатики» (Караганда, 2016 г.), V-ій Міжнародній науково-технічній конференції молодих учених та студентів «Актуальні задачі сучасних технологій» (Тернопіль, 2016 р.), Всеукраїнській науково-практичній конференції присвяченій пам'яті заслуженого винахідника України академіка АН вищої школи України, доктора технічних наук, професора Нагорняка Степана Григоровича «Обладнання і технології сучасного машинобудування» (Тернопіль, 2017 р.), IX-ій Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті (MINTT–2017)» (Херсон, 2017 р.), Міжнародній науково-практичній конференції «Транспорт: механічна інженерія, експлуатація, матеріалознавство» (Херсон, 2017 р.), Міжнародній науково-технічній конференції «Суднова енергетика: стан та проблеми» (Миколаїв, 2017, 2019 р.р.), VI-ій Міжнародній науково-практичній конференції «Структурна релаксація у твердих тілах» (Вінниця, 2018 р.), Міжнародній науково-технічній конференції до 100 річчя з дня заснування НАН України та на вшанування пам'яті Івана Пулюя (100 річчя з дня смерті) «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій» (Тернопіль, 2018 р.), X-ій Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті (MINTT–2018)» (Херсон, 2018 р.), IV-ій Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні технології промислового комплексу: базові процесні інновації» (Херсон, 2018 р.), Международной научной конференции, приуроченной к 70-летию доктора физико-математических наук, профессора Рамазанова Мурата Ибраевича «Теоретические и прикладные вопросы математики, механики и информатики» (Караганда, 2019 г.), Міжнародній науково-технічній

конференції до 60 річчя з дня заснування Тернопільського національного технічного університету імені Івана Пулюя та 175 річчя з дня народження Івана Пулюя «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій». pp. 46–47., (Тернопіль, 2020).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи висвітлені в 51 наукова праця, включаючи 13 статей у міжнародних журналах та журналах, які входять до міжнародних наукометричних баз даних (10 статей входять до бази даних Scopus, 3 статті входять до бази даних Web of Science), 10 статей у фахових виданнях, 17 тез доповідей на наукових конференціях різного рівня, отримано 12 патентів на корисну модель України.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, основних висновків, списку використаної літератури з 202 найменувань та додатків. Робота викладена на 149 сторінках машинописного тексту, містить 89 рисунків, 40 таблиць, загальний обсяг дисертації складає 237 сторінок.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Основні наукові результати дисертації отримано в процесі виконання планових науково-дослідних робіт у Херсонській державній морській академії, які є частиною дослідження держбюджетних тем: «Створення епоксидних нанокompозитних матеріалів із підвищеними експлуатаційними характеристиками» (№ д.р. 0117U002177), «Розробка епоксидних нанокompозитів для підвищення експлуатаційних характеристик обладнання морського і річкового транспорту» (№ д.р. 0117U003835), а також науково-технічної роботи «Підготовка поверхні металевої основи шляхом видалення попередньо нанесеного захисного покриття для подальшого нанесення полімерних адгезивів» (№ 26г/18). Автор дисертації брав безпосередню участь у виконанні вказаних тем як виконавець.

Практичне значення отриманих результатів. На основі проведених досліджень і отриманих результатів створено нові епокси-поліефірні композитні матеріали й покриття на їх основі з високими показниками

експлуатаційних характеристик для захисту технологічного устаткування від зношування та підвищеною зносостійкістю.

Дослідно-промислова технологія пройшла апробацію при плановому судноремонті на підприємстві ТОВ «Шипярд1930» для захисту та відновлення елементів допоміжного устаткування суден. Розроблені зносостійкі матеріали на основі епокси-поліефірного зв'язувача дозволили підвищити антифрикційні властивості елементів допоміжного обладнання та апаратури у 2,0...2,2 разів, що в свою чергу дозволило підвищити їх міжексплуатаційний період та отримати економічну ефективність застосування розроблених композитних матеріалів.

Розроблені композитні матеріали та технології їх формування впроваджено на підприємстві «Lakiernictwo Samochodowe» (м. Гнезно, Польща), що дозволило отримати підвищення трибологічних характеристик деталей засобів транспорту у 2,0...2,5 разів. Це свідчить про доцільність використання матеріалів на основі епокси-поліефірних композитів у деталях вузлів тертя.

Результати дослідження впроваджено у навчальному процесі у Херсонській державній морській академії.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ ТА ПОСТАНОВКА ЗАВДАНЬ ДОСЛІДЖЕННЯ

На сучасному етапі розвитку галузі транспортних технологій виникає необхідність використання полімерних матеріалів при будівництві, ремонті і відновленні окремих деталей та механізмів [1]. У даному напрямку одним із раціональних рішень є застосування полімерних композитів. Тому питання створення полімерних композитних матеріалів (ПКМ) з поліпшеними властивостями є актуальним на сьогодні [2]. Зокрема, переваги ПКМ над іншими матеріалами (непроникність для води, хімічна стійкість, висока технологічність) дозволяють їх використовувати в багатьох галузях промисловості. Особливе місце займає суднобудування: полімери використовують у вигляді готових виробів та як відновлювальний матеріал судових систем та пристроїв. Прикладом є деталі повітроводів судової системи вентиляції і кондиціонування повітря, технологічна ізоляція труб судових систем, судові трубопроводи енергетичних установок, опорні підшипники, дейдвудні підшипники та ін. Водночас із розвитком технологій підвищуються вимоги до властивостей полімерів.

1.1 Загальні відомості про полімерні епоксидні та поліефірні композити

Поняття композитних матеріалів є між- і мультидисциплінарним. Позаяк, у таких галузях, як металургія, матеріалознавство, інженерія, суднобудування, хімічна інженерія, механіка твердих тіл та механіка руйнування, вагому частку займає сфера композитних матеріалів [3]. Тому технологічний розвиток напряму залежить від досягнень у галузі матеріалів. Очевидно, що найдосконаліша конструкція головного двигуна судна чи турбіни літака не є корисною, якщо матеріалів, які несуть сервісні

навантаження та витримують умови експлуатації, немає. Незалежно від галузі, остаточне обмеження на успішність новітньої розробки залежить від матеріалів. КМ, у цьому відношенні, являють собою основний крок постійної оптимізації матеріалів.

Механічні характеристики та довговічність композитних матеріалів в основному регулюються трьома факторами :

- міцність і хімічна стабільність матриці;
- міцність і жорсткість армуючої добавки;
- ефективність зв'язків та/або взаємодій між волокнами і матрицею.

Позаяк, межа поділу фаз забезпечує передачу навантаження між наповнювачами і матрицею.

Отже, композитні матеріали – це багатокомпонентні матеріали, які складаються з двох і більше фізично і/або хімічно різнорідних, відповідним чином розташованих і розділених межею фаз. В сукупності, КМ відрізняються характеристиками, які не притаманні жодному із компонентів окремо.

Наукові основи створення полімерних композитів, питання їх фізико-хімії зв'язків, механіки і технології розробляють відносно недавно [4]. Однак, композити не є чимось незвичним та новітнім. В природі існують приклади матеріалів, в яких застосовується принцип композитних матеріалів. Павутиння, наприклад, розтягується на 30 % більше, ніж нейлон і водночас в 5 разів міцніше за сталь. Деревина, лист кокосової пальми, кістки, сухожилля – всі ці приклади є природними композитами [5].

Відповідно, за походженням композити бувають природні і синтезовані штучно.

За типом матриці штучні композити бувають неметалічні (полімерні, керамічні, скляні), металеві, напівпровідникові. До поширених композитів відносять: бетони (сучасні бетони виробляють як на традиційних цементних матрицях, так і на полімерних (епоксидних, поліефірних, фенолформальдегідних, акрилових і т. д.); органопластики; деревинні композиційні матеріали; склопластики; вуглепластики; боропластики;

преспорошки (пресмаси); текстоліти; композиційні матеріали з металевою матрицею; композиційні матеріали на основі кераміки.

Серед вищезазначених матриць широкого застосування у різних галузях промисловості, зокрема морському та річковому транспорту, набули матриці на основі реакційноздатних олігомерів (РЗО) [6]. Олігомер – це короткий полімер, комплекс невеликого числа мономерних субодиниць. Олігомери – низькомолекулярні продукти полімеризації, кополімеризації чи поліконденсації. За молекулярною масою олігомери є проміжною ланкою між мономерами й високомолекулярними сполуками. Олігомери характеризуються рядом властивостей, характерних як для мономерів, так і для високомолекулярних сполук. Фізико-хімічні властивості сусідніх олігомерних гомологів помітно відрізняються й залежать від природи кінцевих груп, причому в міру збільшення молекулярної маси вплив кінцевих груп і різниця у фізичних константах сусідніх членів ряду зменшуються. Олігомери характеризуються значними міжмолекулярними взаємодіями, підвищеною в'язкістю й високим часом релаксації, що зростають зі збільшенням розміру молекул [7].

З великого числа різних РЗО слід виокремити епоксидні та поліефірні зв'язувачі. Позаяк, саме на основі вищезазначених полімерів виготовляють переважну більшість КМ для суднобудування та судноремонту [8]. Композитні матеріали на основі полімерів можуть значно відрізнитися від металомістких матеріалів та конструкцій поліпшеними експлуатаційними характеристиками, простотою формування та економічною ефективністю [9, 10]. Відомо, що епоксидний олігомер, який відносять до термореактивних полімерів, характеризується високими показниками адгезійної міцності, теплостійкості, ударної в'язкості, незначною усадкою при твердненні, вологостійкістю, хімічною стійкістю, високою конструкційною міцністю, високою твердістю, тривалим терміном придатності до експлуатації [11, 12]. Дані характеристики забезпечують широке використання матеріалів з епоксидною матрицею, як антикорозійних, електроізолюючих, вологостійких,

термостійких покриттів, герметизуючих паст, ремонтних матеріалів, в тому числі при експлуатації і ремонті суден [1, 13]. Водночас постійний розвиток сучасних технологій ставить високі вимоги щодо властивостей полімерних матеріалів. Тому отримання полімерів з покращеними показниками експлуатаційних характеристик має важливе науково-технічне та практичне значення [10].

Епоксидними смолами називають олігомери чи мономери, які містять у молекулі не менше ніж дві епоксидні або гліцидилові групи, які здатні перетворюватися в полімери просторової структури [7]. На рис. 1.1 наведено хімічну будову макромолекули ароматичної епоксидної смоли.

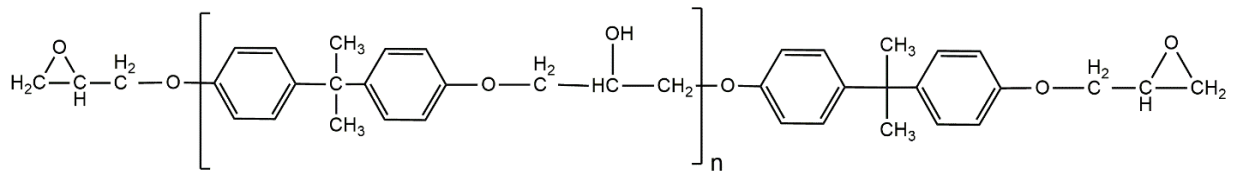


Рис. 1.1. Хімічна структура макромолекули епоксидної смоли [14].

Для полімеризації епоксидних олігомерів використовують ароматичні і аліфатичні твердники амінного типу. Більшість з них містить реакційноздатні групи на обох кінцях молекули. Це дозволяє твердникам утворювати зшивку між молекулами епоксидів. Наприклад, кінцева аміногрупа (первинний амін) взаємодіє з епоксидною групою, яка належить молекулі смоли, наступним чином (рис. 1.2) [15]:

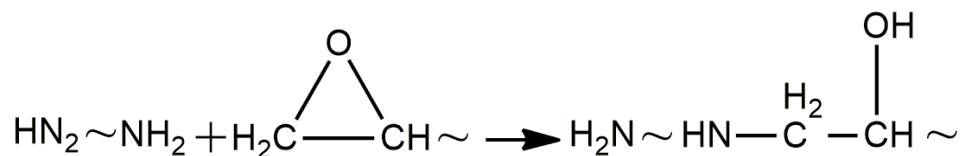


Рис. 1.2. Приєднання первинного аміну до епоксидної групи [15].

Надалі, після реакції між вторинною аміногрупою, яка при цьому утворилася, та епоксидною групою, що належить іншій молекулі смоли, утворюється міжмолекулярна зшивка (рис. 1.3) [15].

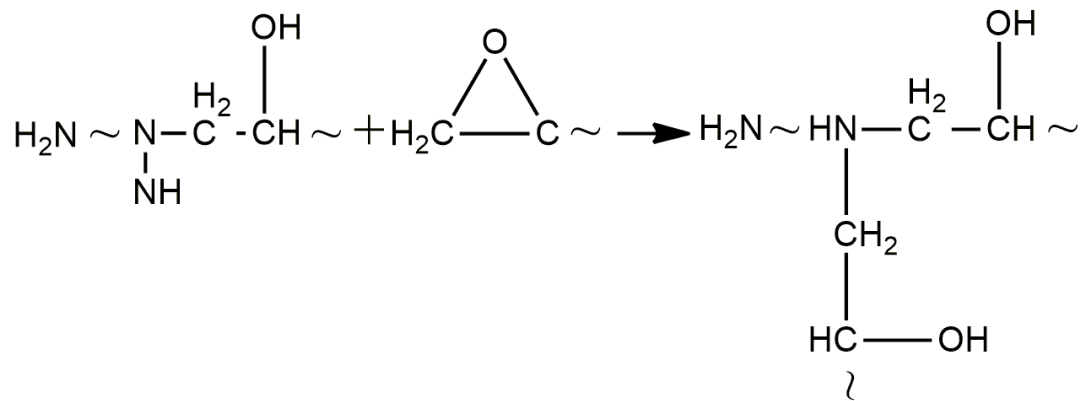


Рис. 1.3. Приєднання первинного аміну до епоксидної групи [15].

До широкоживаних твердників епоксидних смол, які дозволяють зшивати епоксидний зв'язувач без підведення тепла («холодного» тверднення), відносять твердники – триетилентетрамін, поліетиленполіамін (ПЕПА), диетилентриамін, Етал-45М, Ancamine 2739 [16]. Серед вищезазначених твердників слід відмітити, що для твердника ПЕПА нижня межа температури використання, при якій твердник придатний для зшивання, становить 15 °С. На противагу, для триетилентетраміну ця межа становить 25...30 °С, а для диетилентриаміну – 20...25 °С. Позаяк, саме твердник має вагомий вплив на кінцеві характеристики композиту, ніж смола, серед вищезазначених агентів зшивання виокремимо твердник ПЕПА. Серед поліамінів ПЕПА займає важливе місце за обсягами виробництва і використання [17].

Композитні матеріали на основі епоксидного олігомеру мають різне функціональне призначення [1, 8, 9, 18]. Так у роботах вчених П.Д. Стухляка [19], М.М. Братичака [20], О.І. Яцишина [21], Чунг До Диня [22], О.О. Сапронова [23], досліджено КМ на основі епоксидіанової смоли ЕД-20 (ГОСТ 10587-84, ISO 18280:2010) та твердника поліетиленполіамін (ТУ 6-05-

241-202-78). Встановлено залежності фізико-механічних, теплофізичних властивостей, зносостійкості, корозійної стійкості КМ, залежно від умов тверднення, відібраних твердників, хімічної та фізичної модифікації композиції.

Так у роботі М.М. Братичака [20] вивчено хімічну модифікацію епоксидного олігомеру ЕД-20 1,4-бутандіолом, встановлено головні кінетичні закономірності хімічної модифікації та показана можливість його використання як зв'язувача в епоксидно-діізоціанатних сумішах.

В експериментальній роботі [21] вивчено структурування епоксидної смоли ЕД-20 у присутності реакційноздатних олігомерів. Встановлено, що функціональні олігомери на основі діанової епоксидної смоли ЕД-24 можна використати як активні добавки до промислової епоксидної смоли ЕД-20. При цьому, отримані матеріали характеризуються високим ступенем гель-фракції (більше ніж 90 %) та високою твердістю.

У роботі автора [24] розроблено композиційні матеріали на основі епоксидних олігомерів з підвищеною хімічною та біологічною стійкістю та досліджено властивості захисних покриттів на їх основі. Синтезовано матеріали, які характеризуються високою міцністю, поліпшеними фізико-хімічними властивостями та підвищеною температурою склування. Встановлено оптимальний вміст наночасток ZnO, за якого поліпшуються експлуатаційні характеристики КМ: знижуються залишкові напруження, прискорюється процес релаксації та отримано покриття з високою хімічною та корозійною стійкістю.

В роботі О.О. Сапронова [23] запропоновано вводити дисперсні частки оксиду алюмінію (Al_2O_3) та частки бору кристалічного (БК) в епоксидний олігомер ЕД-20 зшитий ПЕПА. Встановлено, що захисне покриття за вмісту часток: Al_2O_3 (80 мас.ч.) + БК (30 мас.ч.) і покриття за вмісту часток: Al_2O_3 (60 мас.ч.) + БК (40 мас.ч.) характеризуються відмінними антикорозійними властивостями.

В роботах А.В. Букетова, П.Д. Стухляка та ін. [25, 26] запропоновано модифікувати епоксидний олігомер перед зшиванням енергетичними полями (магнітним полем, ультрафіолетовим опроміненням), ультразвуком. Встановлено, що ультрафіолетова активація зв'язувача і епоксидних композицій приводить до підвищення експлуатаційних характеристик КМ. Запропоновано режими опромінення епоксидних композиції, які дозволяють підвищити фізико-механічні та теплофізичні властивості гетерогенних матеріалів. Експериментально встановлено залежність руйнівних напружень при згинанні, а також залишкових напружень і теплостійкості КМ, що містять наповнювачі різної магнітної природи, від тривалості ультрафіолетового опромінення.

Авторами [27] досліджено теплофізичні та фізико-механічні властивості епоксидної смоли Е-51, на основі бісфенол А (основний компонент більшості епоксидних смол). У роботі доведено, що показники теплопровідності, термічної стабільності, міцності на згин та ударної в'язкості композитних матеріалів за незначного вмісту частинок нано- CaCO_3 підвищуються.

В експериментальній роботі А. Ruggieroa, М. Merola, Р. Carlone (Італія) та V.-M. Archodoulaki (Австрія) [28] досліджено фізико-механічні та трибологічні властивості КМ на основі епоксидної смоли. Встановлено залежності впливу армуючих волокон (вуглецеві та скляні) на досліджувані характеристики залежно від орієнтації волокон в композитному матеріалі. Показано, що за введення армуючих волокон коефіцієнт тертя знижується на 60...80 %.

Група авторів G. Pan, Q. Guo, J. Ding, W. Zhang, та X. Wang (Китай) [29] також займалися розробленням композитного покриття, яке характеризується високою провідністю та зносостійкістю, на основі епоксидної смоли та графіту. Оптимальні результати отримали при введенні 50 % графіту. Позаяк, утворена плівка твердого мастильного матеріалу приводить до зниження коефіцієнту тертя, швидкості зношування, що зумовлено можливою динамічною рівновагою між перенесенням і відшаруванням продуктів тертя.

Водночас, аналізуючи ринок полімерних матеріалів, слід відмітити широке застосування та поширення КМ на основі ненасичених полієфірів [30, 31]. Так в склопластиковому суднобудуванні широкоживаним типом смол залишаються полієфірні. Полієфірні матеріали відрізняються меншим часом гелеутворення, порівняно з епоксидними смолами, молекулярною масою, експлуатаційними характеристиками та можливістю швидкого тверднення при кімнатній температурі, хімічною стійкістю та довговічністю.

Ненасиченими полієфірними смолами (без армуючих наповнювачів) називають розчини ненасичених полієстерів з молекулярною масою 700...3000 в мономерів чи олігомерів, здатні до кополімеризації з етилен полієфірами.

Існує цілий ряд полієфірів, виготовлених з різних кислот, гліколів і мономерів, які відрізняються різними властивостями. А саме:

- невеликою в'язкістю;
- стабільністю до тверднення не тільки при підвищених температурах, а й при кімнатних, без виділення летких продуктів.

Полімери на їх основі відносять до ряду термореактивних матеріалів з досить цінним списком властивостей:

- висока стійкість до дії води, кислот, бензину, мастил;
- мають високі механічні та електроізоляційні властивості.

В більшості випадках вони замінюють конструкційні матеріали: деревину, сталь, метал та ін.

Ненасичені ефірні смоли використовуються, головним чином, в якості зв'язувачів холодного і гарячого тверднення при виготовленні армованих пластиків гарячого та холодного тверднення, а також в якості основи для лаків, клеїв, компонентів заливних сумішей, шпаклівок та ін.

Існують два основних типи полієфірних смол, що використовуються в промисловості для виготовлення композитів: ортофталева та ізофталева ненасичені полієфірні смоли. Ортофталева полієфірна смола є стандартною, широкоживаною в різних галузях промисловості, смолою. Вона являє собою

розчин продукту поліконденсації фталевого, малеїнового ангідриду і різних гліколей в стиролі. Ізофталева смола є розчином продукту поліконденсації ізофталевої кислоти, фталевого, малеїнового ангідриду і різних гліколей в стиролі. Причинами застосування ізофталевої смоли замість ортофталевої є підвищені вимоги до виробів в області фізико-механіки і хімічної стійкості. Так, отверджена ізофталева смола має поліпшені фізико-механічними властивості і забезпечує склопластику підвищені характеристики. Відомо [32], що у ізофталевої смоли вище корозійна стійкість і стійкість до розчинників (як порівняти з ортофталевою), підвищені показники міцності та ударної стійкості, крім того, матеріал на основі ізофталевої смоли відрізняється високими значеннями адгезійних властивостей. Ізофталева поліефірна смола в даний час ефективно використовується в таких галузях, як морська промисловість, де важливим є поліпшена водостійкість. Проте, ортофталева смола, з точки зору молекулярної будови, влаштована простіше інших – це смола загального призначення, широко застосовується в різних областях техніки – від лиття до склопластику, в першу чергу – через низьку вартість, а також через те, що характеристики, які мають складні за будовою ізофталева і вінілефірна смоли, як правило, є нераціональними для більшості виробів [32].

Процес отримання ненасичених поліефірних смол складається із двох стадій: синтезу ненасиченого поліефіру і його розчинення в мономері.

Синтез поліефірів проводять при 170...230°C в розплаві вихідних реагентів чи при нижчих температурах з додаванням розчинників, які утворюють азеотропні суміші з конденсованою водою (толуол, ксилол та ін.).

Синтез поліефірів зазвичай завершають при досягненні кислотного числа в 25...45; при чому в процесі значно сповільнюється збільшення в'язкості та зменшення концентрації реакційноздатних груп. Інколи для прискореного досягнення потрібних кислотних чисел, а також для покращення сумісності поліефірів з мономерами на заключній стадії в реакційну суміш вводять одноатомний спирт з високою температурою кипіння, наприклад циклогексанол, метилциклогексанол та ін.

В окремих випадках для блокування деяких груп поліефірів застосовують одноосновні кислоти чи їх ангідриди (оцтовий ангідрид).

Поліефіри розчиняють в тому чи іншому мономері при температурі 20...100°C в атмосфері інертного газу та стабілізують введенням 0,01...0,03% інгібітору (фенолу, хінону, аміну та ін.) [33].

На рис. 1.4 наведено ідеалізовану хімічну структуру типового поліефіру. Зауважимо на положення складних груп C–O–C та реактивних ділянок C=C в межах молекулярного ланцюга.

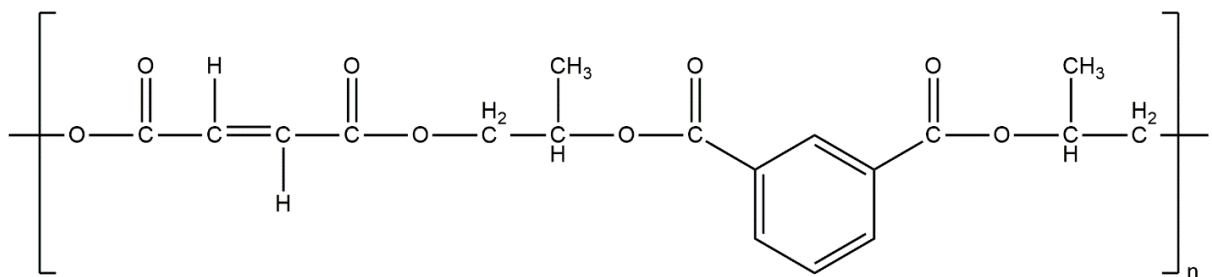


Рис. 1.4. Структурна формула ненасиченої поліефірної смоли [34].

Більшість поліефірних смол є в'язкими, блідо-забарвленими рідинами, що складаються з розчину поліефіру в мономері, який зазвичай є стиролом. Введення стиролу в кількості до 50% впливає на технологічність та зменшення її в'язкості [35]. Стирол є основним мономером для смол з ненасичених поліефірів. Він являє собою хороший розчинник для ненасичених поліефірів. Стирол реагує з поліефіром шляхом полімеризації, використовуючи ненасичені хімічні зв'язки, і утворює сітчасті, неплавкі і нерозчинні продукти, що в основному визначає високі механічні та термічні властивості готових виробів зі смоли, отриманих з ненасичених поліефірів. Комбінація складного поліефіру і стиролу дає характерні для цих смол властивості [36].

Ненасичені поліефіри широко застосовуються в техніці: з них отримують литу ізоляцію в електро- і радіотехніці, покриття, а також склопластики, які використовуються в авто-, судно- і авіабудуванні. В автомобільній промисловості їх використовують для виготовлення кузовів,

бамперів, тюнінгових деталей автомобілів. Із застосуванням ненасиченого полієфіру і скловолокна формують корпуси човнів і катерів, усувають пошкодження на кузовах автомобілів.

Окремо дослідженням властивостей полімерних матеріалів на основі ненасичених полієфірних смол різної природи, займалися групи авторів He S., Petkovich N.D., Liu K. (USA) [37], Jing Lin, Bangchao Zhong, Zhixin Jia (China) [38], Lavoratti A., Scienza L.C., Zattera A.J. (Brazil) [39]. Вченими у своїх роботах висвітлено переваги та недоліки використання зазначених зв'язувачів для виготовлення полімерного КМ.

Авторами [37] запропоновано диспергувати оксид графіту в ненасиченій полієфірній смолі для створення нанокомпозитів. Успішність хімічної модифікації підтверджено ІЧ-спектроскопією, термогравіметричним аналізом та дифракцією рентгенівського випромінювання. Встановлено, що за незначного вмісту наповнювача (0,04 мас.ч.) показники енергії руйнування підвищуються на 55 %.

В роботі [38] авторами досліджено композитні матеріали на основі ненасиченої полієфірної смоли за різного вмісту нанотрубок галуазита з приєднаними наночастками кремнезему. Виходячи з унікальної гібридної архітектури та поліпшених властивостей нанокомпозитів показано, що гібридні нанотрубки можуть бути перспективним наповнювачем для високоефективних і функціональних полімерних композитів, а спосіб виготовлення може мати наслідки в синтезі наногібридних матеріалів.

В експериментальній роботі [39] досліджено фізико-механічні та теплофізичні властивості композитів, наповнених целюлозними нановолокнами. Показано, що при введенні целюлозних волокон підвищується взаємодія на межі поділу фаз волокно/матриця. Встановлено, підвищення властивостей КМ за вмісту нановолокон у кількості 1 мас.ч. на 100 мас.ч. матриці.

У працях авторів В. Naga Raju (Індія) [40], R.A. Ibrahim (Єгипет) [41], Yanbei Hou (Китай) [42] описані властивості матеріалів на основі поліефірних смол.

В роботі [41] запропоновано вводити сільськогосподарські відходи (листя пальми і сухі листя манго) як армуючі матеріали для поліефірної смоли. Досліджено трибологічні властивості запропонованих композитних матеріалів. В результаті експериментальних досліджень встановлено, що дані волокнисті наповнювачі значно впливають на коефіцієнт тертя і швидкість зношування поліефірних композитів.

Авторами [42] досліджено оксид міді (Cu_2O) різної дисперсності як ефективний каталізатор для підвищення вогнестійкості ненасиченої поліефірної смоли. Як основні методи для визначення впливу наповнювача використано термогравиметричний аналіз та метод калориметрії згорання. Ця робота має потенціал для вибору та застосування нанорівневого металічного оксиду для полімерних композитів.

Група авторів [43, 44] досліджувала вплив дисперсних наповнювачів на експлуатаційні властивості гібридних матриць на основі ненасиченої поліефірної смоли. У роботі показано, що введення полімерних та дисперсних мінеральних наповнювачів позитивно впливає на кінетику тверднення композицій. Встановлено кореляцію залежностей фізико-механічних характеристик композитів від природи наповнювача з відповідними величинами усадки полімерів.

За необхідності отримання композиту з новим комплексом властивостей доцільним є отримання суміші полімерів [45, 46]. Тому цікавим є поєднання двох зв'язувачів різної природи в одному КМ. Такий підхід дозволяє навіть при незначних концентраціях отримати матеріал, який відрізняється підвищеними експлуатаційними характеристиками [47]. У працях [48, 49] описано результати експериментальних досліджень епокси-поліефірних матриць. Автори Старокадомский Д. (Україна), Соколова Ю., Жарін Д. (Росія), Михайлов М., Карпов А., Плєскачевский Ю. (Білорусь), Yousef Jahani, Morteza

Ehsani (Іран), В. Mottershead, S.J. Eichhorn (Великобританія) [50–54] дослідили адгезійні та фізико-механічні властивості багатокомпонентних полімерних матеріалів.

Водночас, важливе значення при виготовленні та експлуатації виробів з полімерних матеріалів або захисного покриття має прогнозування показників експлуатаційних характеристик. Тому розробка композитного матеріалу з поєднанням поліефірної смоли в епоксидному зв'язувачі з поліпшеними і наперед заданими показниками експлуатаційних властивостей є актуальним завданням сучасної промисловості.

1.2 Використання полімерних композитних матеріалів для виготовлення та ремонту вузлів тертя засобів транспорту

Сучасна суднобудівна промисловість є одним з найбільших споживачів синтетичних полімерних матеріалів. Області їх застосування різноманітні, а перспективи використання охоплюють широкий спектр [1, 2, 55, 56]. Полімери застосовують для виготовлення корпусів суден і корпусних конструкцій, у створенні деталей суднових механізмів, приладів та апаратури, для захисту металу від корозії, оздоблення приміщень, їх тепло-, звуко- і віброізоляції та ін. Завдяки використанню таких матеріалів значно поліпшуються технічні та експлуатаційні характеристики засобів морського транспорту, підвищуються їх надійність і довговічність, зменшується тривалість та трудомісткість будівництва. Слід зазначити, що ПКМ знайшли застосування при виготовленні важливих суднобудівних деталей, що експлуатуються в умовах впливу агресивних середовищ, великих коливань температур, тропічної вологості. Одним із прикладів є виготовлення вкладишів дейдвудних підшипників з полімеру [57]. Водночас на сьогодні важливим є пошук способів зниження зносу вузлів тертя машин існуючих конструкцій. Пріоритетним є створення деталей та механізмів, які відрізняються зносостійкістю, можливістю роботи при високому питомому тиску,

підвищених швидкостях і температурах [58, 59]. Це є важливим аспектом подальшого розвитку засобів морського та річкового транспорту. Заміна існуючих конструкцій на виготовлені з полімерних композитних матеріалів є технічно і економічно виправданим, позаяк КМ, на відміну від металевих чи інших деталей, відрізняється низькою вартістю та високими експлуатаційними характеристиками. При застосуванні КМ підвищується надійність деталей і механізмів, що в першу чергу впливає на їх безвідмовну роботу. У тому числі це зменшує необхідність технічного обслуговування та підвищує міжремонтний період, що є важливим при експлуатації засобів транспорту. Тому розроблення та застосування на морському і річковому транспорті полімерних композитних матеріалів триботехнічного призначення, які відрізняються високою надійністю, довговічністю та можливістю керування властивостями є актуальними завданнями сучасної транспортної галузі.

Експлуатаційні вимоги до підшипників, які працюють з повним мащенням мастильною плівкою привели до використання, в більшості випадків бабітів з білого металу на основі свинцю і олова, а також різних сплавів міді і алюмінію. Головною перевагою бабітових підшипників, при виборі матеріалу для підшипника, є відмінна сумісність зі сталевими валами, здатність пристосовуватись до неспіввісності при обкатці, що забезпечується низькими температурами плавлення. Слід зазначити, що твердість і міцність на розрив підвищуються з підвищенням вмісту міді і сурми, а пластичність зменшується. Низький вміст сурми (3...7 %) і міді (2...4 %) забезпечують максимальний опір втомному розтріскуванню. При цьому робоча температура таких підшипників не перевищує 120 °С.

Широко використовуються в фрикційних вузлах (наприклад, в компресорах, транспорті, автомобілях, різних вузлах тертя) підшипники на основі сплаву олова і свинцю (бабіт) зі сталеву опорою [60–62].

Також для таких механізмів як турбіни, насоси, редуктори, які працюють на швидкостях ковзання 5...90 м/с і діаметром валу 25...700 мм виготовляються бабітові підшипники. Вони розроблені для застосування при

низьких швидкостях обертання валу та помірному навантаженні. Використання таких сплавів дозволяє виготовляти з пластичної матриці і частинок, що несуть навантаження, диспергованих у матриці, підшипників, які мають високу стійкість до стирання [63].

Опорні підшипники з мастильною плівкою більш компактні у радіальному розмірі, у порівнянні з підшипниками кочення. В діапазоні довжини вздовж осі приблизно від третини до діаметру валу. Для таких підшипників зазвичай необхідно значний додатковий об'єм для розміщення ущільнень, а також каналів подачі і зливу (рис. 1.5). Тому, підшипники ковзання даного типу (наприклад «Kingsbury bearings») потребують високоякісного мастильного матеріалу [64].

Відомо, що окрім вимог до мастильного матеріалу, бабітові підшипники мають низку інших недоліків в експлуатації. Бабітові підшипники ковзання реагують на зміну навантаження, тому залежно від величини і характеру осьового навантаження площа контакту підшипника з валом збільшується. Наприклад, коли втулка, що обертається, не перпендикулярна осі валу, то це призводить до швидкого зношування підшипника.

Також зношування підшипника може бути спричинене потраплянням твердих частинок, розміри яких перевищують товщину мастильної плівки. Це призводить до утворення подряпин, борозен на поверхні підшипника, та, як наслідок, до підвищення коефіцієнту тертя та зношування. Подряпини, які утворилися, дозволяють мастильному матеріалу витікати в мастильний клин, що призводить до зменшення мастильної плівки між підшипником і валом. Це також призводить до швидшого зношування матеріалу підшипника.

Однією із причин зношування підшипників є перегрів, що призводить до пошкодження матеріалу підшипника. Характерними особливостями перегріву є зміна кольору бабіту, розтріскування, протирання або деформація. Перегрів може бути спричинений різними факторами, більшість з яких стосуються кількості та якості подачі мастила:



Рис. 1.5. Бабітові підшипники. Джерело: Courtesy of Kingsbury. Inc [65].

- неправильний вибір мастила;
- неналежне постачання мастила;
- переривиста плівка мастильної рідини;
- граничне змащення;
- неправильний вибір підшипника;
- недостатній зазор підшипника;
- надмірне навантаження;
- перевищення швидкості;

– складні операційні умови.

На рис. 1.6 наведено основні пошкодження бабітових підшипників.



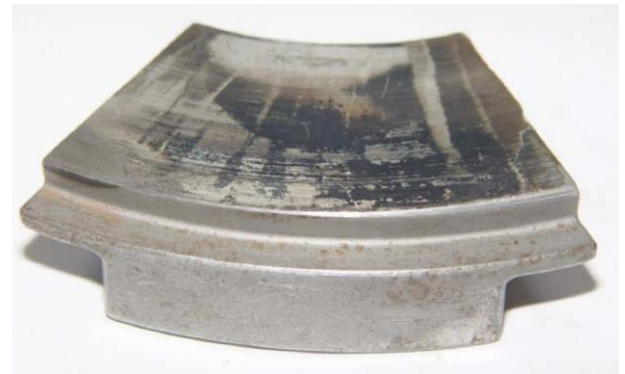
а)



б)



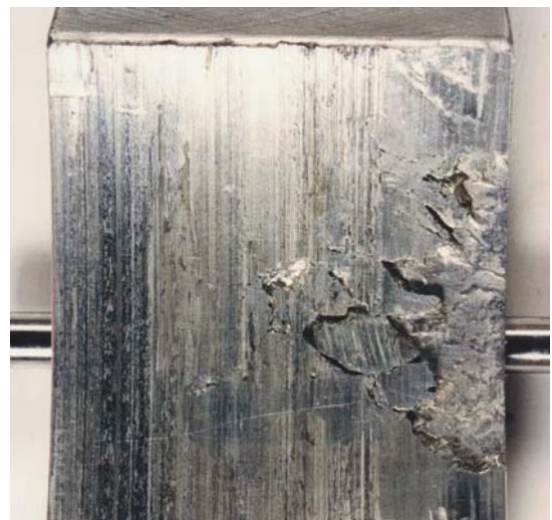
в)



г)



г)



д)

Рис. 1.6. Основні пошкодження бабітових підшипників: а) окиснення олова; б) теплове прикіпання; в) перегрів, присадка мастила; г) ерозія бабіту; г) електричний піттинг; д) механічна втома бабіту [65].

Тому, враховуючи високий ризик забруднення морського середовища продуктами мащення підшипників ковзання на основі бабіту та експлуатацію в умовах агресивних середовищ, рекомендують використовувати полімерні підшипники ковзання, які не потребують мастильного матеріалу [66]. Підшипники на основі полімерних КМ стійкі до агресивних середовищ експлуатації на судні, не піддаються корозії, можуть працювати в умовах без мащення та є економічно вигідними і при цьому мають необхідні експлуатаційні характеристики.

Одним із перших матеріалів для підшипників є деревина. Підшипники, виготовлені із залізного дерева використовували і в парусних кораблях для підтримки руля і в пароплавах, де гребний вал обертався в дерев'яних підшипниках [67]. Проте термін експлуатації дерев'яного підшипника при мащенні морською водою короткотривалий. Тому створення нових підшипників, які можуть замінити традиційні матеріали при експлуатації у водному середовищі є необхідним.

Так, авторами [68] показано перспективність використання деревини павловнії як основи для композитних матеріалів. Вона має низьку густину і високу пористість, тому в даній роботі запропоновано просочувати деревину павловнії поліетиленгліколем, мастильним маслом SAE 30 антиадгезивом і епоксидною смолою. За результатами дослідження механічних властивостей встановлено, що матеріал на основі деревини павловнії та поліетиленгліколю є перспективним для виготовлення опорних підшипників. Серед переваг дерев'яних композитних матеріалів також слід відзначити стійкість до ультрафіолетової деградації, позаяк матрицею для КМ є деревина.

Широко використовуються для ковзного контакту при низьких швидкостях та невисоких навантаженнях термопласти, такі як, нейлон, ацетальні смоли, політетрафторетилен (ПТФЕ), поліетилен і поліпропілен. В підшипниках найчастіше використовують термопласти – феноли, поліефіри і полііміди.

ПТФЕ виключно корисний як матеріал підшипника, для забезпечення коефіцієнта тертя в діапазоні 0,04...0,10 при температурах в діапазоні від криогенних до 250 °С. Використання чистого ПТФЕ обмежене максимальною швидкістю ковзання 0,3 м/с і максимальним навантаженням 0,04 МН/м², вище яких слід очікувати холодний потік, і неспроможність мащення мастилом. Позаяк, при мащенні нафтовим мастилом, яке не змочує добре ПТФЕ, підвищуються швидкість зношування та коефіцієнт тертя.

Одним із способів розширити діапазон експлуатації ПТФЕ є введення порошку ПТФЕ в термопласт. При введенні 15 % ПТФЕ коефіцієнт тертя чистого термопласту знижується на 50%, а інтенсивність зношування знижується в 10 і більше разів [69]. Введення неорганічних порошоків, металевих порошоків, графіту та скловолокна, в свою чергу, знизить швидкість зношування ПТФЕ, при цьому забезпечуючи низький коефіцієнт тертя самого полімеру ПТФЕ.

Одними із поширених композитних матеріалів, які характеризуються тривалим експлуатаційним періодом, є підшипники ковзання на основі твердого еластомерного уретанового полімеру. Так, при виробництві фірмою «Thordon» удосконалених підшипників карданного валу із мащенням морською водою, враховували не тільки експлуатаційні характеристики, а й їх екологічне навантаження на середовище, в якому вони мають працювати. Тому підшипники карданного валу є екологічно чистими та можуть працювати в різних водних середовищах та за різних умов експлуатації [70, 71]. Вони є простими та надійними в експлуатації, не забруднюють навколишнє середовище, тому їх використовують для заміни традиційної системи кормової труби з масляним мащенням, і мають понад 2000 застосувань у морських підшипниках карданного валу. Критична температура експлуатації даних підшипників становить 80 °С. Проведено розширені дослідження хімічної стійкості розроблених підшипників до більшості хімічно активних речовин (дизельне паливо, дизельне масло, оцтова кислота, хлор та ін.). Встановлено, що більшість хімічно активних речовин (розчинів) не мають

впливу на фізико-механічні властивості або мають лише незначне зниження у властивостях.

Серед широкоживаних підшипників даного виробника слід відмітити вертикальні насосні підшипники [72, 73] (рис. 1.7):

- «Thordon COMPAC» – це високоефективні підшипники водяного мащення переважно для умов роботи в «блакитній воді». Спеціально сконструйовані з низьким коефіцієнтом тертя для зменшення тертя при запуску і усунення ковзання. Унікальна конфігурація «COMPAC» розроблена для сприяння ранньому формуванню гідродинамічної плівки на нижчих обертах валу. Нижня (навантажена) частина підшипника є гладкою, а верхня половина підшипника містить канавки для мащення та охолодження;
- «Thordon RiverTough» – це спеціально розроблені підшипники для забезпечення кращої зносостійкості в умовах високоабразивних вод, таких як внутрішні річкові системи. Підшипники «Thordon RiverTough», які працюють у поєднанні з нікель-хромовими вставками з твердим покриттям, мають вищу зносостійкість, у порівнянні з каучуковими, у два рази або більше. Знос підшипників може досягати лише 0,25... 0,38 мм на рік.
- «Thordon XL» – стандартний підшипник карданного валу. «Thordon XL» є підшипником загального призначення, що забезпечує високу продуктивність порівняно з іншими підшипниками, які зазвичай використовують у елементах карданного валу. «XL» забезпечує хороший баланс між тривалим терміном зносу, низьким коефіцієнтом тертя, зносостійкістю та економічною ефективністю.
- «Thordon SXL» має більш низький коефіцієнт тертя для зниження пускового моменту і більш плавного режиму роботи на низьких обертах валу, підвищену стійкість до абразивного зносу продуктами тертя і поліпшену зносостійкість, в порівнянні з «XL».

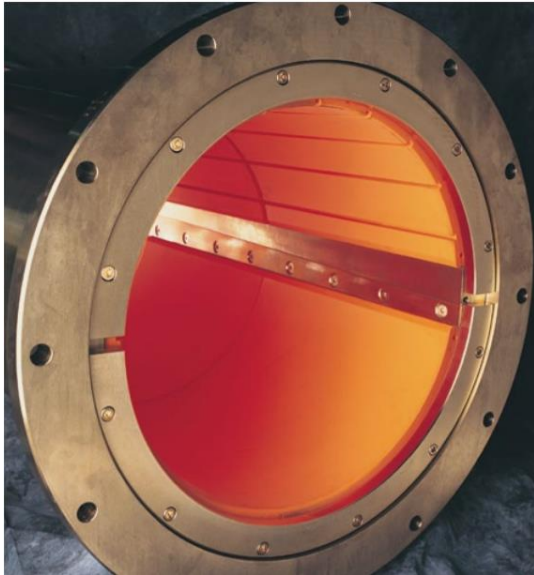


Рис. 1.7. Підшипники фірми «Thordon» з водяним мащенням [72].

Серед поширених матеріалів для виготовлення підшипників ковзання є вуглепластики [58, 74]. Підшипники на основі фенольних вуглепластиків характеризуються високою міцністю, ударостійкістю, здатні працювати при мащенні морською водою (в тому числі перегрітою до 200 °С), нафтою, кислотами, лугами, мастилами. Діапазон температур їх експлуатації – -196...200 °С. Підшипники експлуатують на контртілах із сталі, бронзи,

титанових сплавів, кераміки та ін. [75]. Фенольний вуглепластик марки «ФУТ» є високоміцним, зносостійким матеріалом, який не змінює свої розміри і властивості при експлуатації у воді. Торцеві ущільнення з фенольного вуглепластика експлуатують при контактних навантаженнях до 5 МПа і швидкостях ковзання 25...40 м/с при мащенні водою або до 50...70 м/с при мащенні мастилами на контртілах зі сталі, бронзи. Вуглепластикові підшипники «ФУТ» використовують у відцентрових насосах (рис 1.8), в насосах підтримання пластового тиску, в насосах нафтопроводів (рис. 1.9), насосах енергетичних установок суден.



Рис. 1.8. Упорний підшипник відцентрового насосу із вуглепластика «ФУТ» [75].

Отже, в результаті аналізу ринку полімеркомпозитних матеріалів, які використовують в суднобудуванні, можна зробити висновок, що відомі та широкоживані КМ мають широкий діапазон експлуатаційних властивостей, але, водночас, мають високу вартість. Тому виготовлення композитного матеріалу трибологічного призначення з підвищеними експлуатаційними характеристиками, який би забезпечував надійність роботи та економічну ефективність, є нагальним питанням.



Рис. 1.9. Підшипники конденсатних електронасосів різної продуктивності із фенольного вуглепластика «ФУТ» [75].

1.3 Основні напрямки підвищення експлуатаційних властивостей деталей вузлів тертя, виготовлених на основі композитних матеріалів

Постійний розвиток промисловості ставить високі вимоги щодо структури і функціональності композитів. При розробленні нових матеріалів використовують багатокомпонентні системи, в яких поєднані РЗО різної природи. У той же час, для підвищення експлуатаційних характеристик ПКМ та покриттів на їх основі, використовують міжфазове регулювання взаємодії компонентів в зв'язувачі шляхом введення хімічних та фізичних модифікаторів, наповнювачів різної дисперсності та форми [76–78]. Введення у полімерну багатокомпонентну матрицю даних інгредієнтів дозволяє

підвищити експлуатаційні властивості КМ. При розробці полімерних матеріалів з поліпшеними властивостями для відновлення засобів морського і річкового транспорту це є визначальним, оскільки суттєво впливає на збільшення міжремонтного ресурсу роботи деталей, і, як наслідок, дозволяє отримати економічну ефективність при використанні таких матеріалів.

Для підвищення антифрикційних властивостей та зносостійкості композитних матеріалів на основі РЗО використовують наповнювачі, які знижують коефіцієнт тертя та дозволяють експлуатувати композит без мастильного матеріалу. Одним із поширених таких наповнювачів є вуглець та вуглецеві матеріали різної алотропічної модифікації: графіт, вуглецеві наночастинки, нанотрубки, фулерени, гексагональний графіт.

Так у роботі авторів [79] досліджено коефіцієнти тертя, зношування, втрату маси та температуру в зоні контакту КМ на основі епоксидної смоли та графіту. Встановлено, що у порівнянні з традиційними наповнювачами епоксидні нанокompозити в цілому відрізнялися підвищеною зносостійкістю та міцнісними характеристиками. Визначено, що за стандартних умов, тобто питомому навантаженні в 1 МПа та швидкості 1 м/с, мінімального значення коефіцієнту зношування було досягнуто для епоксидної матриці, наповненої 15% графіту та коротких карбонових волокон у поєднанні з 5% нано- TiO_2 . Таким чином авторами показано, що введення декількох наповнювачів дозволяє отримати синергетичний ефект впливу часток наповнювачів на трибологічні характеристики матриці, у порівнянні з мононаповненими композитами.

Авторами [80] досліджено вплив графіту на фізико-механічні та трибологічні властивості армованих скловолокнами епоксидних композитів. В результаті експериментальних випробувань встановлено, що межа міцності і стабільність розмірів підвищуються зі збільшенням вмісту графіту. Досліджено вплив вмісту наповнювача (0...7,5 мас.ч.) і шляху тертя на трибологічні властивості і зносостійкість композитних систем з графітовим наповненням. Спостерігали підвищення коефіцієнту тертя зі збільшенням

шляху тертя для ненаповнених композитів, проте для композитів, наповнених графітом констатовано зниження коефіцієнту тертя. Ці експериментальні результати свідчать про те, що, в контексті застосування наповненого графітом композиту в якості матеріалу для підшипників (опорні підшипники і підшипники ковзання), експлуатаційні характеристики порівняно з ненаповненими графітом композитами вищі. Слід зазначити, що групою авторів [81] досліджено вплив порошку графіту в термопластичній матриці на основі АБС-пластику (акрилонітрилбутадієнстирол) на механічні та трибологічні властивості та отримано оптимальні показники за такого самого вмісту наповнювача – 7,5 мас.ч., як і в попередній роботі. Очевидно, що вплив графіту має місце як в термореактивному зв'язувачі, так і в термопластичному.

В роботі [82] досліджено вплив монодисперсних наночасток SiO_2 на трибологічні властивості епоксидних композитів, наповнених вуглецевими нанотрубками та графітом. Показано, що введення субмікронних і наночастинок приводять до різних модифікацій плівок переносу. Встановлено, що підвищення питомого навантаження до 3 МПа при швидкості ковзання 1 м/с призводить до підвищення коефіцієнту тертя та температури в зоні контакту в 4 та 2,5 разів відповідно. Зокрема, виникає необхідність подальшого аналізу для повного розуміння трибологічної поведінки таких гібридних композитів.

До інших широкоживаних наповнювачів, які при введенні до полімерної матриці підвищують антифрикційні властивості, відносять графеноподібні матеріали: дисульфід молібдену (MoS_2), дисульфід вольфраму (WS_2), гексагональний нітрид бору (h-BN), графеноподібні карбіди металів та ін. Проте, слід зазначити, що у порівнянні з графітом, вони мають поліпшені показники антифрикційних властивостей, та меншу вартість, порівняно з графеном.

Відомо багато досліджень на зношування епоксидних композитів в парі зі сталевим зразком в умовах мащення повітрям. Наприклад, в експериментальній роботі [83] досліджено вплив часток MoS_2 (10 мас.ч.) на

механічні властивості (густина, твердість, розтягувальні та згинальні властивості) та абразивну зносостійкість епоксидних композитів, армованих скловолокнами. Встановлено значне зменшення втрат зносу та питомої швидкості зносу після введення наповнювача MoS_2 , що дозволило зменшити знос матриці під час стирання та, як наслідок, сприяло зменшенню пошкодженості волокон. Однак, введення частинок MoS_2 негативно вплинуло на більшість механічних властивостей композитів.

Групою авторів [84] досліджено поведінку механічних та трибологічних властивостей епоксидної матриці при введенні синтезованих часток Ti_3AlC_2 , які за своєю природою мають гексагональну структуру. Результати показали, що показники мікротвердості підвищились внаслідок збільшення вмісту часток Ti_3AlC_2 в епоксидній матриці. Найбільшого значення мікротвердості було досягнуто для композитів, які містять 0,75 мас.ч. Ti_3AlC_2 , що відповідає підвищенню мікротвердості на 75,4 % порівняно з ненаповненою епоксидною матрицею. Окрім того, результати зношування показали, що коефіцієнт тертя і значення швидкості зношування були знижені внаслідок введення часток Ti_3AlC_2 в епоксидну матрицю. Тобто, результати як механічних, так і трибологічних досліджень довели позитивний вплив Ti_3AlC_2 на властивості епоксидної матриці.

Перспективність використання диселеніду ніобію NbSe_2 наведено в роботі [85]. Авторами показано, що наночастиці NbSe_2 доцільно використовувати, як нанонаповнювач для підвищення трибологічних властивостей епоксидних покриттів. Досліджено трибологічні властивості NbSe_2 /епоксидних композитних покриттів та встановлено, що введення наночастинок NbSe_2 дозволяє отримати зниження тертя та зношування таких композитів. Рентгеноструктурний аналіз показав, що гексагональна кристалічна структура наночастинок NbSe_2 зберігається після подрібнення в кульовому млину. Підвищення трибологічних властивостей автори характеризують утворенням плівки переносу шаром NbSe_2 , які перешкоджають прямому контакту між сталеву основою та покриттям в

процесі тертя. Також в роботі показано потенційне застосування двомірних наночастинок NbSe_2 , як армуючого наповнювача в полімерній матриці.

Поряд з дисперсними та дискретними наповнювачами, підвищення трибологічних властивостей композитів досягається шляхом введення в полімерний зв'язувач хімічних модифікаторів, які здатні змінити структуру матриці. Так, у роботі авторів [86] системно досліджено вплив гексаметилендіізоціанату (HDI) на трибологічні властивості епоксидних композитів. Розроблено капсули, наповнені HDI та введені в епоксидні матриці для формування зносостійких епоксидних композитів. Встановлено, що показники тертя та зношування композитів, при трибоконтакті зі сталеву основою, знижуються при підвищенні вмісту мікрокапсул внаслідок ефекту змащення рідиною HDI, яка вивільнилася з розірваних мікрокапсул під час випробувань на зношування. Авторами було зроблено висновок, що введення мікрокапсульованої речовини HDI у кількості 15 мас.ч. є ефективним способом зниження зношування епоксидних композитів при терті внаслідок самовідновлення з одночасним ефектом самозмащення вивільненою рідиною HDI сталюї поверхні.

Авторами [87] досліджено вплив наночастинок каучуку на трибологічні властивості епоксидного композиту при сухому терті та різних питомих навантаженнях. Проаналізовано мікротвердість, морфологію та хімічний склад поверхні чистої епоксидної смоли та її нанокompозиту до та після зношування. Результати показують вплив вмісту наночастинок каучуку на коефіцієнт тертя та зносостійкості нанокompозитів. Встановлено, що вміст наночастинок каучуку в 5 мас.ч. є максимально ефективним для зниження втрати маси зношування і коефіцієнта тертя КМ. Позаяк, при подальшому збільшенні вмісту частинок нанокаучуку спостерігали їх агломерування, твердість нанокompозитів знижувалася, що призводило до збільшення питомої швидкості зношування.

Таким чином, з аналізу експериментальних досліджень можна зробити висновок, що підвищення трибологічних властивостей, а як наслідок і

експлуатаційних, можливо досягти шляхом введення модифікаторів, поєднання дисперсних наповнювачів різної природи і форми у полімерному зв'язувачі.

Зважаючи на викладене вище, у роботі необхідно вирішити наступні теоретичні і практичні завдання:

1. Розробити епокси-поліефірну матрицю з поліпшеними адгезійними, фізико-механічними та теплофізичними властивостями на основі реакційноздатних олігомерів.
2. Дослідити вплив модифікатора на властивості епокси-поліефірної матриці.
3. Встановити вплив дисперсних наповнювачів різної природи та форми на властивості композитних матеріалів і дослідити фізико-хімічну взаємодію на межі поділу фаз «полімерна матриця – наповнювач».
4. Встановити взаємозв'язок структури композитів з їх адгезійними, фізико-механічними, теплофізичними та трибологічними властивостями за наявності дисперсних та дрібнодисперсних наповнювачів.
5. Дослідити вплив ультрафіолетової обробки на епокси-поліефірний зв'язувач, для отримання композитів з підвищеними адгезійними, фізико-механічними, теплофізичними та трибологічними властивостями.
6. Оптимізувати вміст бідисперсного наповнювача в епокси-поліефірній матриці для отримання композитів з поліпшеними експлуатаційними характеристиками у комплексі.
7. Розробити технологію формування епокси-поліефірних композитів з бідисперсним наповнювачем для створення матеріалів з підвищеними трибологічними властивостями, які працюють в умовах впливу агресивних середовищ.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

У розділі обґрунтовано доцільність вибору компонентів зв'язувача, модифікатора і наповнювачів для композитних матеріалів. Представлено методи дослідження структури та міжфазової взаємодії розроблених композитних матеріалів (оптична мікроскопія, ІЧ- спектроскопія, електронна скануюча спектроскопія, дослідження активності поверхні наповнювачів). Наведено методики дослідження адгезійної міцності, залишкових напружень у КМ, фізико-механічних, теплофізичних, трибологічних властивостей, а також метод дослідження питомої площі поверхні наповнювачів. Експериментальні випробування експлуатаційних характеристик матеріалів проводили в лабораторних і виробничих умовах.

2.1 Характеристика та властивості досліджуваних матеріалів

При формуванні полімерної матриці КМ як основний компонент було використано низькомолекулярний епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20. Структурна будова наведена на рис. 2.1. Слід зазначити, що молекули епоксидних олігомерів містять гліцидилові та епоксидні групи, які здатні при взаємодії з твердником, формувати зшити структуру в матеріалах у вигляді сітки [88, 89]. Термореактивний олігомер характеризується високими показниками адгезійної міцності, теплостійкості, ударної в'язкості, незначною усадкою при твердненні, міцністю, високою твердістю [90–93]. Дані характеристики забезпечують широке використання матеріалів з епоксидною матрицею, як антикорозійних покриттів, герметизуючих паст, ремонтних матеріалів, в тому числі при експлуатації і ремонті суден.

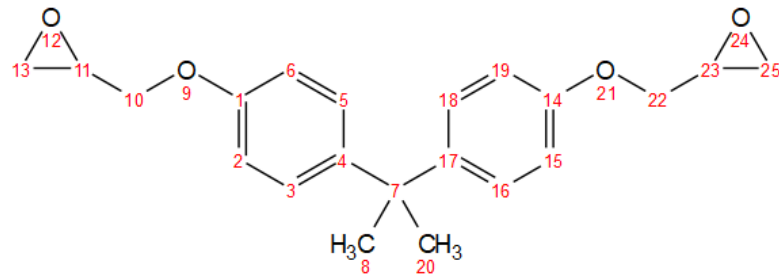


Рис. 2.1. Хімічна структура ЕД-20 [94]

Як додатковий компонент використано ортофталеву дициклопентадієнову ненасичену передприскорену поліефірну смолу ENYDYNE Н 68372 ТАЕ, яка містить інгібітор для попередження миттєвої полімеризації (час гелеутворення $\tau = 20 \dots 24$ хв). Слід зазначити, що при реакції кополімеризації композиції ненасичених поліефірів з насиченими мономерними сполуками в присутності ініціаторів виділяється значна кількість тепла, тому реакція є екзотермічною [95, 96].

Для зшивання епокси-поліефірного зв'язувача використано твердник холодного тверднення поліетиленполіамін (ТУ 6-05-241-202-78) [97] – для зшивання епоксидних композицій та Бутанокс-М50 (Butanox-M50) [98], що є перекисом метилетилкетону і містить незначну кількість води та полярних з'єднань, порівняно з етиленгліколем, як ініціатор реакції для поліефірних смол (рис. 2.2 та рис. 2.3 відповідно).

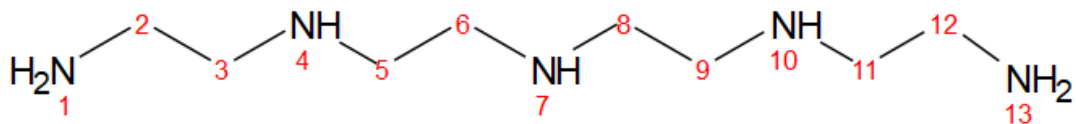


Рис. 2.2. Хімічна структура твердника поліетиленполіамін [99]

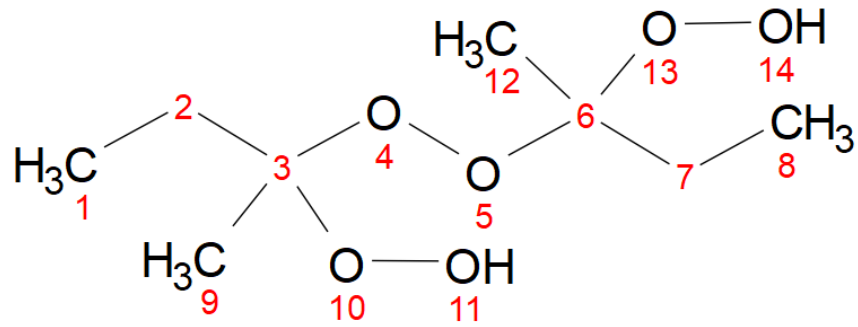


Рис. 2.3. Хімічна структура метилетилкетону [100]

Метилендіфенілдіізоціанат, широко відомий як pure MDI (4,4-MDI) було використано як модифікатор. 4,4-MDI є ароматичним діізоціанатом (структуру наведено на рис. 2.4), який, разом з полуолом, є сировиною для виготовлення поліуретану. Хімічна формула: $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NCO})_2$, молярна маса – 250,25 г/моль, густина – 1180 кг/м³ (за температури 25 °С). Має кристалічну будову за кімнатної температури, колір – білий, не є вогнебезпечним матеріалом. Точка плавлення (температура кристалізації) – 42–45 °С. Речовина не містить компонентів, які вважаються стійкими, біоаккумулятивними та токсичними [101].

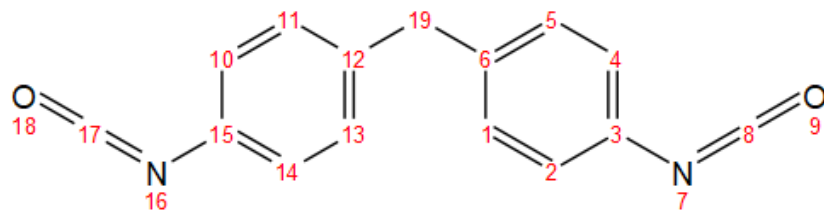


Рис. 2.4. Хімічна структура 4,4-MDI [101]

Раціональне співвідношення наповнювачів різної дисперсності забезпечує поліпшення експлуатаційних характеристик, і, безпосередньо, трибологічних властивостей сформованих композитів. Водночас, фізико-хімічна взаємодія на межі поділу фаз «епокси-поліефірний зв'язувач-наповнювач» суттєво впливає на процеси структуроутворення та визначає

кінцеві властивості КМ. Тому, як наповнювачі використовували порошкоподібні матеріали з різною дисперсністю: $d = 20...40$ мкм (слюда-мусковіт) та $d = 8...10$ мкм (оксид міді CuO , гексагональний нітрид бору h-BN , дисульфід вольфраму WS_2).

Мікрослюда фракціонована серії «Стандарт» (ISO 3262-12:2001, Extenders for Paints. Specifications and Methods of Test. Part 12. Muscovite-Type Mica) марки МС–20–80 з дисперсністю 20...40 мкм. Мінеральний склад: слюда-мусковіт $\text{KA}_2[(\text{OH}, \text{F})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$. Хімічний склад згідно з ISO 3262-12:2001: оксид кремнію (SiO_2) – 44...50 %, оксид алюмінію (Al_2O_3) – 27...35 %, оксид заліза (Fe_2O_3) – менше 5 %, оксид магнію (MgO) – менше 2 %, оксид калію (K_2O) – більше 8 %, водорозчинні солі – менше 0,2 %).

Порошок оксиду міді (Купрум (II) оксид) — бінарна неорганічна сполука з хімічною формулою CuO чорного кольору, амфотерний оксид двовалентного Купруму з розміром часток $d = 8...10$ мкм, стійкий у звичайних умовах, практично нерозчинний у воді, густина – 6310 кг/м^3 . Молярна маса – 78.9 г/моль. Температура плавлення 1201 °С. CuO являє собою напівпровідник р-типу з непрямим зазором в зоні 1,2...1,9 еВ.

Гексагональний нітрид бору h-BN (ТУ 2-036-1045-88) також відомий як «білий графіт», має подібну (гексагональну) кристалічну структуру, як у графіту. Ця кристалічна структура забезпечує чудові змащувальні властивості. h-BN значно перевершує графіт і має наступні характеристики: густина – 2300 кг/м^3 . Хімічно інертний. Є відмінним ізолятором та теплопровідним матеріалом. Стабільний при високій температурі, 1000 °С на повітрі, 1400 °С у вакуумі та 1800 °С в інертному газі. Коефіцієнт тертя $f = 0,15...0,70$.

Дисульфід вольфраму (WS_2) це неорганічне з'єднання солі металу вольфраму з сірководнем, хімічно інертний, не токсичний. Має високу термічну стабільність та низький коефіцієнт теплового розширення. WS_2 є парамагнетиком, не розчиняється у воді та етанолі. За своєю кристалічною будовою WS_2 відносять до графітоподібних матеріалів. Коефіцієнт тертя

$f = 0,03$. Густина – 7500 кг/м^3 . Молярна маса – $247,98 \text{ г/моль}$. Чистота вихідного продукту складає $99,0 \dots 99,9 \%$.

При дослідженні трибологічних властивостей в якості агресивного середовища використовували масло МС-20 із кінематичною в'язкістю не менше $20,5 \text{ мм}^2/\text{с}$, річкову воду (р. Дніпро) та морську воду (середня солоність 35 ‰).

Для дослідження ударної в'язкості КМ зразки витримували у агресивних середовищах: масляне середовище, морська вода, річкова вода, паливо (бензин), лужне середовище ($\text{NaOH}(50\%)$) впродовж 30 діб з наступним проведенням експериментальних випробувань. Контрольні зразки знаходились на повітря впродовж цього часу.

2.2 Методи досліджень

У роботі досліджено структуру та міжфазову взаємодію систем «зв'язувач–наповнювач», «зв'язувач–модифікатор» методами скануючої електронної спектроскопії, ІЧ-спектроскопії, оптичної мікроскопії, визначено питому площу поверхні наповнювачів і використано методи дослідження адгезійної міцності, залишкових напружень у матеріалах, фізико-механічних, теплофізичних, трибологічних властивостей КМ. Також використовували метод багатофакторного планування експерименту для оптимізації дослідження.

2.2.1. Дослідження адгезійної міцності. Відомо [102, 103], що однією з важливих експлуатаційних характеристик захисних покриттів є адгезійна міцність. Досліджували вплив вмісту поліефірної смоли та модифікатора на адгезійні властивості покриттів до металевої основи. Проводили вимірювання руйнівних напружень («метод грибків») при рівномірному відриві пари сталевих склеєних зразків згідно з ГОСТ 14760-69 (ASTM D897-08) (рис. 2.7) на автоматизованій розривній машині УМ-5 при швидкості навантаження

$v_n = 10$ Н/с. Діаметр робочої частини зразків при відриві становив – $d_3 = 25$ мм [104].

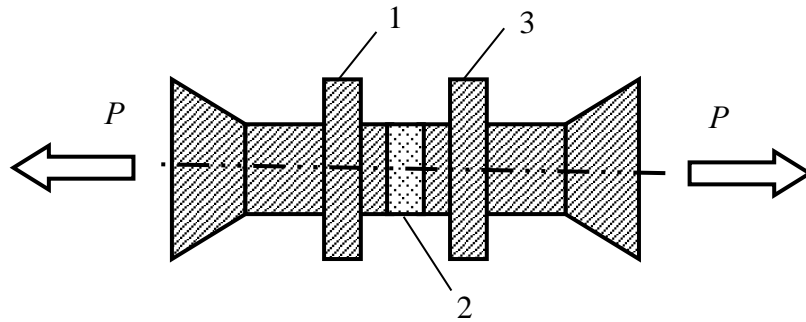


Рис. 2.7. Схема формування зразків для дослідження адгезійної міцності композитів при відриві: 1, 3 – основа; 2 – композиція [104].

2.2.2. Дослідження залишкових напружень. Залишкові напруження, які виникають у КМ, визначали консольним методом [105]. Величину σ_3 визначали за формулою:

$$\sigma_3 = \frac{HE\delta^3}{3l^3(\delta + \delta^*)\delta^*}, \quad (2.1)$$

де: H – відхилення основи від початкового положення, м; E – модуль пружності основи ($E = 2,1 \times 10^8$ Па); l – довжина основи з покриттям, м; δ – товщина основи, м; δ^* – товщина покриття, м [105].

На сталій основі формували покриття товщиною $\delta = 0,1 \dots 0,2$ мм. Параметри основи: загальна довжина – $l = 100$ мм; робоча довжина – $l_0 = 80$ мм; товщина – $\delta = 0,2$ мм. У процесі зшивання на межі поділу фаз «композиція – металева основа» утворюються фізичні і хімічні зв'язки. Це зумовлює виникнення залишкових напружень розтягу та відхилення консолі (у вигляді основи з покриттям), абсолютне значення якого (H) визначали після полімеризації матеріалу впродовж часу $t = 72$ год (рис. 2.8) [104].

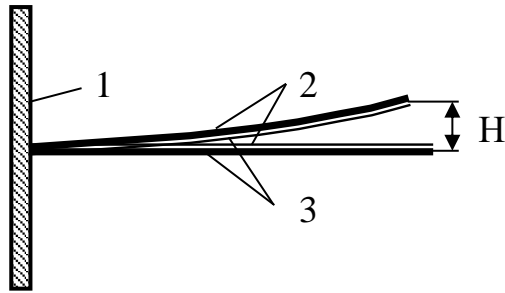


Рис. 2.8. Прогин зразка з покриттям після виникнення у останньому залишкових напружень: 1 – несуча опора, до якої кріпиться зразок з покриттям; 2 – покриття; 3 – пластина-підложка зі сталі Ст 3 (у вихідному стані і деформована після зшивання покриття) [104].

2.2.3. Методи фізико-механічних досліджень. Показники руйнівних напружень і модуля пружності при згинанні визначали згідно з ГОСТом 4648-71 (ASTM D 790–03) і ГОСТом 9550-81 (ASTM D 790–03) відповідно. При дослідженні використовували зразки наступних розмірів: довжина $l = 120 \pm 2$ мм, ширина $b = 15 \pm 0,5$ мм, висота $h = 10 \pm 0,5$ мм.

Ударну в'язкість КМ визначали за двома методиками. Відповідно до першої методики зразки досліджували при ударі за методом Шарпі (ГОСТ 4647-80) (ISO 179-1) на маятниковому копрі МК-30 за температури $T = 298 \pm 2$ К і при відносній вологості $\varphi = 50 \pm 5$ %. Розміри зразків: $(65 \times 12 \times 12) \pm 0,5$ мм. Відстань між опорами $40 \pm 0,5$ мм [106].

Згідно з другою методикою (ASTM D6110–18), ударну в'язкість визначали на зразках без надрізу з розмірами $10 \times 15 \times 75$ мм. Випробування проводили на копрі РКР-300 для високошвидкісного навантаження (5,2 м/с). Проводили реєстрацію значень діаграми деформування в координатах «навантаження – час» і «навантаження – згин». Загальну роботу ударного руйнування матеріалу A розглядали як сукупність роботи зародження A_3 і роботи поширення тріщини A_p [106]:

$$A = A_3 + A_p \quad (2.2)$$

Ударну в'язкість зразків визначали за формулою:

$$W = \frac{A}{bs}, \quad (2.3)$$

де A – енергія удару, витрачена на руйнування зразка; b – ширина зразка; s – товщина зразка.

Напруги руйнування матеріалу розраховували за формулою [107]:

$$\sigma_f = \frac{3F_f L_f}{2b_f h_f^2}, \quad (2.4)$$

Критичну деформацію матеріалу визначали за формулою [107]:

$$\varepsilon_c = \frac{\lambda_c}{L_c}, \quad (2.5)$$

де λ_c – стріла прогину.

Використання програми управління та запису інформації ударних випробувань «VUNI-CHARPY» дозволило визначити складові енергії руйнування зразка шляхом трансформації залежності «сила – час» ($P-t$) у залежність «сила – переміщення» ($P-s$).

2.2.4. Випробування теплофізичних властивостей. Проведено дослідження теплостійкості (за Мартенсом), термічного коефіцієнту лінійного розширення (ТКЛР) та температури склування. Теплостійкість визначали відповідно до ГОСТу 21341-75 (ISO 75-2). Методика експериментальних випробувань полягає у визначенні температури, за якої зразок деформується на задану величину ($h_d = 6$ мм) внаслідок нагрівання зі швидкістю $v_T = 3$ К/хв

під дією постійного згинаючого навантаження $F = 5 \pm 0,5$ МПа [108].

ТКЛР та температуру склування T_c зразків розраховували за кривою залежності відносної деформації від температури, апроксимуючи цю залежність експоненціальною функцією відповідно до ГОСТу 15173-70 (ISO 11359-2). Відносну деформацію визначали за зміною довжини зразка при підвищенні температури. Розміри зразків: $65 \times 12 \times 12$ мм, непаралельність шліфованих торців складала не більше 0,02 мм. Точність вимірювання зразків перед дослідженням становила $\pm 0,01$ мм. Швидкість нагрівання зразків $v_T = 2$ К/хв [109].

2.2.5. Дослідження питомої площі поверхні наповнювачів. Питому площу поверхні визначали методом вимірювання повітропроникності шару порошку при тиску, близькому до атмосферного за допомогою приладу для визначення питомої поверхні порошкоподібних матеріалів, тип Т-3 (прилад Товарова) (ASTM C 204). Стала приладу (для верхнього розширення) $K = 23,42$. Даний прилад дозволяє вимірювати питому площу поверхні у діапазоні $S_w = 0,05 \dots 1,5$ м²/г. Похибка при визначенні значення питомої площі поверхні не перевищувала $\Delta S_w = \pm 0,015$ м²/г.

Істинну густину дисперсних наповнювачів визначали пікнометричним методом згідно з ГОСТом 9758-2012 (ISO 1183-1). Для дослідження використано пікнометр з робочим об'ємом $5 \cdot 10^{-5}$ м³. В якості пікнометричної рідини було використано знежирений керосин. Наповнювачі попередньо піддавалися термічній обробці за температури $T = 378 \pm 2$ К впродовж часу $t = 2,0 \pm 0,05$ год. Масу зразків наповнювачів визначали ваговим методом на аналітичних вагах з точністю $\pm 0,001$ г. Відхилення значень істинної густини наповнювачів в паралельних дослідах становило 4...6 % від номінального.

2.2.6. Метод дослідження впливу ультрафіолетового опромінення. З метою визначення оптимального режиму обробки епоксидно-поліефірного зв'язувача ультрафіолетовим опроміненням (УФО) досліджували вплив

тривалості обробки джерел УФО, з різними довжинами хвиль випромінювання, до введення твердників. Використовували два джерела УФО з центральною довжиною хвилі 254 нм (лампа бактерицидна ДРБ-8-1) і 365 нм відповідно. Робоча напруга кожної з ламп становила 220 В, частота струму – 50 Гц, потужність – 8 Вт. Наважка опромінених композицій становила $m_0 = 200 \pm 10$ г. Опрямінювали композиції у тонкому шарі з товщиною $h_0 = 25 \dots 30$ мм. Відстань між кюветою із композицією та УФ-лампю становила 40 см. Тривалість опромінення композицій (без твердника) змінювали у межах $\tau_0 = 5 \dots 30$ хв.

На етапі дослідження впливу наповнювачів на фізико-механічні та теплофізичні властивості епоксидно-поліефірних композитних матеріалів, проводили модифікацію композицій ультрафіолетовим опроміненням після введення наповнювачів за вищенаведених умов.

2.2.7. Дослідження трибологічних властивостей. Трибологічні властивості матеріалів досліджували на випробувальній машині 2070 СМТ-1 за схемою «диск-колодка» і методикою відповідно до ГОСТу 23.224-86 (ASTM G77 – 17).

Масову інтенсивність зносу визначали за формулою [110]:

$$I_m = \frac{\Delta m}{\Delta L}, \quad (2.6)$$

де Δm – різниця маси зразка до і після тертя, мг; ΔL – шлях тертя, км.

Коефіцієнт тертя розраховували відповідно до ГОСТу 11629-75 (ASTM G77–17) за формулою [110]:

$$f = \frac{M}{F \cdot r}, \quad (2.7)$$

де M – середньоарифметичне значення моменту тертя, Н × м;

F – навантаження на колодку, Н;

r – радіус металевого контртіла (плеча), м.

Диск (контртіло) виготовляли з матеріалу сталь 45, термообробленої до твердості 45...48 HRC і з шорсткістю поверхні $R_a = 0,16...0,32$ мкм [110].

Дослідження проводили в умовах сухого тертя, впливу морської води (середня солоність 35 ‰) та в мастильному середовищі при питомому навантаженні $p = 1$ МПа і швидкості ковзання $v = 1,0$ м/с. Шлях ковзання зразків при випробуваннях становив 10 000 м.

Температуру в зоні контакту визначали за допомогою термопар «хромель-копель», сигнал від якої реєстрували вимірювальною апаратурою. Розташовували термопару на відстані $l_T = 2$ мм від області контакту зразка з контртілом.

Режими випробування вибрано відповідно до умов використання КМ.

2.2.8. Методи вивчення структури і міжфазової взаємодії.

Досліджували поверхню композитів методом електронної мікроскопії за допомогою скануючого електронного мікроскопу ZEISS EVO 40XVP, обладнаного системою рентгенівського мікроаналізу INCA Energy 350 з літійовим детектором площею 10 мм. Це забезпечує роздільну здатність 133 еВ, чутливість визначення домішки 0,01%, локальність аналізу від 1 мкм на стандартних зразках та до 0,1 мкм на плівках. Для забезпечення якісного електричного контакту непровідних матеріалів – діелектриків, на їх поверхню напилювали плівку золота в декілька атомних шарів.

Дослідження структури зламу КМ проводили на металографічному мікроскопі моделі XJL - 17AT, який оснащений камерою Levenhuk C310 NG (3,2 MegaPixels). Діапазон збільшення зображення від $\times 100$ до $\times 1600$ разів. Для обробки цифрових зображень використовували програмне забезпечення «LevenhukTourView».

Для ідентифікації вмісту органічних та неорганічних сполук і дослідження хімічних зв'язків на поверхні наповнювачів використовували ІЧ-

спектральний аналіз. ІЧ-спектри реєстрували на спектрофотометрі марки «IRAffinity-1» (Японія) у ділянці хвильових чисел $\nu = 400 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$ однопроменевим методом у відбитому світлі. Розгортку спектру за хвильовими числами $\lambda^{-1} = \nu$ здійснювали на діаграмі в межах 225 мм у діапазоні вибраних частот. Хвильові числа, інтенсивність пропускання і площу смуги поглинання визначали за допомогою комп'ютерної програми IRsolution. Похибка при визначенні хвильового числа – $\nu = \pm 0,01 \text{ см}^{-1}$, а при визначенні точності розташування піку – $\nu = \pm 0,125 \text{ см}^{-1}$. Фотометрична точність становила $\pm 0,2 \%$ при програмному управлінні щілиною і тривалістю інтегрування – $t_{\text{ін}} = 10 \text{ с}$. Крок інтегрування – $\Delta\lambda = 4 \text{ см}^{-1}$. Всі зразки досліджуваних наповнювачів пресувались в таблетку з KBr [111].

Якісний аналіз ІЧ-спектрів проводили за законом Ламберта-Бера, враховуючи при цьому значення оптичної густини (D) і напівширини (b) смуг поглинання на спектрах КМ. Розшифровували ІЧ-спектри за методиками, описаними у працях [112–115]. При розшифруванні спектрів враховували хімічний склад макромолекул епоксидного олігомера ЕД-20, поліефірної смоли, твердників і наповнювачів. Аналізували ІЧ-спектри матриці, наповнювачів та КМ. Матеріал попередньо подрібнювали, просушували за температури $T = 373 \pm 2 \text{ К}$ впродовж часу $t = 20 \pm 1 \text{ хв}$, перемішували в агатовій ступці з порошком KBr, а далі на гідравлічному пресі із зусиллям $F = 20 \text{ МПа}$ формували зразок за співвідношення інгредієнтів: досліджуваний матеріал – 1 мг, KBr – 300 мг.

2.3 Оптимізація складу епокси-поліефірних композитних матеріалів методом математичного планування експерименту

При розробці епокси-поліефірних композитних матеріалів з підвищеними антифрикційними властивостями оптимізували склад двокомпонентного наповнювача методом ортогонального центрального композиційного планування [116–119]. Використання ортогонального

центрального композиційного планування дозволяє отримати функцію відклику у вигляді повного квадратичного полінома. Відповідно до схеми планування експерименту було проведено 9 дослідів ($N = 9$), кожний з яких повторювали тричі ($n = 3$) при дослідженні фізико-механічних та теплофізичних властивостей, з метою виключення системних помилок.

Для того, щоб матриця планування була ортогональною, вводили коректовані значення рівня x' , які обчислювали за формулою:

$$x'_i = (x_i)^2 - \frac{\sum_{i=1}^N x_{iu}^2}{N} \quad (2.8)$$

Математична модель $y = f(x_1, x_2)$ відповідає повному квадратичному поліному, який містить 6 членів [120]:

$$y_i = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{12} x_1 x_2 \quad (2.9)$$

де: y_i – показник досліджуваної властивості; $x_1 x_2$ – вміст основного і додаткового наповнювачів; $b_0, b_1, b_2, b_{11}, b_{22}, b_{12}$ – коефіцієнти полінома.

Коефіцієнти полінома визначали за формулами:

$$b_0 = \frac{\sum x_0 y}{9}; b_1 = \frac{\sum x_1 y}{6}; b_2 = \frac{\sum x_2 y}{6}; b_{11} = \frac{\sum (x_1)^2 y}{2}; b_{22} = \frac{\sum (x_2)^2 y}{2}; b_{12} = \frac{\sum x_1 x_2 y}{4} \quad (2.10)$$

Для статистичної обробки отриманих результатів експерименту проведено перевірку відтворюваності дослідів за критерієм Кохрена:

$$G = \frac{S_{u \max}^2}{\sum_{u=1}^N S_u^2} \leq G_{(0,05; f_n; f_u)} \quad (2.11)$$

де: S_{ui}^2 – дисперсія адекватності; $S_{u \max}^2$ – найбільша з дисперсій в рядах плану.

Дисперсії адекватності визначали за формулою:

Таблиця 2.4

Схема планування експерименту

№ Дослід (u)	x_0	x_1	x_2	$x_3 = x_1^2 - d$	$x_4 = x_2^2 - d$	$x_1 x_2$
1	1	-1	-1	0,33	0,33	+1
2	1	+1	-1	0,33	0,33	-1
3	1	-1	+1	0,33	0,33	-1
4	1	+1	+1	0,33	0,33	+1
5	1	0	0	-0,67	-0,67	0
6	1	+1	0	0,33	-0,67	0
7	1	-1	0	0,33	-0,67	0
8	1	0	+1	-0,67	0,33	0
9	1	0	-1	-0,67	0,33	0
$\sum_{u=1}^N x_{iu}^2$	9	6	6	2	2	4

$$S_{ui}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (y_i - \bar{y}_i)^2}{m-1}. \quad (2.12)$$

Дисперсії відтворення визначали за формулами:

$$\sigma^2\{y\} = \frac{\sum_{i=1}^{N=9} \sigma^2\{y\}_i}{N(m-1)}, \quad \text{де } \sigma^2\{y\}_i = \sum_{i=1}^{m=3} (y_i - \bar{y}_i)^2; \quad (2.13)$$

$$\sigma^2\{y_{\text{сер}}\} = \frac{\sigma^2\{y\}}{N} \text{ або } S_{b_0}^2 = \frac{S_0^2}{N}. \quad (2.14)$$

При цьому розрахункові значення порівнювали з табличними.

$$G_{розр} = \frac{S_{u_{\max}}^2}{\sum_{i=1}^N S_{ui}^2}; \quad (2.15)$$

Дисперсії коефіцієнтів полінома визначали за формулами:

$$S_{b_0}^2 = \frac{S_0^2}{N}; \quad S_{b_1}^2 = S_0^2 / \Sigma(x_1^2); \quad S_{b_2}^2 = S_0^2 / \Sigma(x_2^2); \quad S_{b_{11}}^2 = S_0^2 / \Sigma(x_1^2);$$

$$S_{b_{22}}^2 = S_0^2 / \Sigma(x_2^2); \quad S_{b_{12}}^2 = S_0^2 / \Sigma(x_1 x_2) \quad (2.16)$$

Значущість коефіцієнтів полінома визначали за критерієм Стюдента [116, 117, 121]. Залежно від ступеня вільності f_b визначали табличні значення критерію Стюдента (t_T). Розрахункові значення критерію Стюдента (t_p) визначали за формулами:

$$t_{i_p} = \frac{|b_i|}{S_{b_i}^2}; \quad t_{ij_p} = \frac{|b_{ij}|}{S_{b_{ij}}^2}; \quad t_{ii_p} = \frac{|b_{ii}|}{S_{b_{ii}}^2} \quad (2.17)$$

Після цього визначали значущість коефіцієнтів:

$$t_{0p}, t_{1p}, t_{2p}, t_{11p}, t_{22p}, t_{12p} > t_T \quad (2.18)$$

Адекватність отриманих моделей перевіряли за критерієм Фішера [116, 121]:

$$F_p = \frac{S_{u_{\max}}^2}{S_y^2} \leq F_{(0,05; f_{aa}; f_y)} \quad (2.19)$$

$$S_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S_{ui}^2}{N} \quad (2.20)$$

де: $S_{u\max}^2$ – розрахункове значення дисперсії адекватності; S_y^2 – дисперсія відтворення.

Якщо розрахункове значення критерію Фішера є меншим від табличного, яке шукали для 95 % довірчого рівня, вважали, що рівняння адекватно описує склад композиції.

Залежності, що пов'язують нормалізовані і натуральні значення змінних факторів, мають наступний вигляд:

$$x_i = \frac{q_i - q_{i0}}{\Delta q_i} \quad (2.21)$$

де: q_i – значення i -го фактора експерименту, q_{i0} – значення нульового рівня, Δq_i – інтервал варіювання.

РОЗДІЛ 3

ТЕХНОЛОГІЧНІ І ФІЗИЧНІ ОСНОВИ ФОРМУВАННЯ ЕПОКСИ-ПОЛІЕФІРНИХ МАТЕРІАЛІВ ТРИБОЛОГІЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Полімерні композиційні матеріали, у тому числі на основі поліефірних смол, широко використовують як у вітчизняній, так і світовій промисловості, зокрема у машинобудуванні, автомобільній, гірничій, хімічній, легкій, харчовій та галузі медицини (протезування судин, штучні сухожилля, кришталіки очей і т.д). Дані матеріали є лідируючими серед металів та сплавів, оскільки характеризуються високими показниками фізико-механічних, теплофізичних властивостей, підвищеною корозійною стійкістю, зносостійкістю при сухому терті та терті у агресивних середовищах [122–124]. Також поєднання вище наведених властивостей у одному матеріалі дозволяє використовувати полімери у суднобудуванні та військовому машинобудуванні. Водночас, при тривалій експлуатації деталей та механізмів, а також покриттів на основі полімерних композитів, відбувається їх зношування, що призводить до виходу з ладу. Одним із шляхів вирішення даної проблеми є створення КМ із наперед заданими підвищеними експлуатаційними характеристиками. Важливим при розробленні композитів є властивості матриці, на основі якої створений матеріал. Необхідні властивості полімерної основи досягають за рахунок введення пластифікатора, модифікатора та оптимізації технологічних умов формування. Тому вибір компонентів на першому етапі формування матриці з підвищеними експлуатаційними характеристиками є актуальною науково-технічною задачею сучасних транспортних технологій.

3.1 Оптимізація вмісту ініціатора у поліефірній матриці за її адгезійними та фізико-механічними властивостями

З метою створення полімерної матриці на основі епокси-поліефірного зв'язувача, з підвищеними у комплексі властивостями, на початковому етапі досліджували вплив твердника Butanox-M50 на адгезійні властивості поліефірної смоли марки ENYDYNE H 68372 TAE. Оптимізацію вмісту твердника проводили за адгезійною міцністю при відриві та руйнівними напруженнями при згинанні [125]. Концентрацію твердника змінювали у межах: $q = 0,5 \dots 10,0$ мас.ч. на 100 мас.ч. поліефірної смоли. При введенні твердника у кількості $q = 0,5 \dots 1,5$ мас.ч. спостерігали збільшення адгезійної міцності при відриві від $\sigma_a = 15,5$ МПа до $\sigma_a = 45,9$ МПа (рис. 3.1). За подальшого збільшення концентрації твердника до $q = 4,0$ мас.ч. спостерігали монотонне зниження показників адгезійної міцності при відриві до $\sigma_a = 36,1$ МПа. Встановлено, що адгезійна міцність досліджуваних зразків стрибкоподібно підвищується до $\sigma_a = 43,3$ МПа за концентрації твердника $q = 5,0$ мас.ч. Проте, при збільшенні кількості твердника у поліефірній смолі до $q = 6,0 \dots 10,0$ мас.ч. спостерігали зниження показників адгезійної міцності – $\sigma_a = 26,6 \dots 34,6$ МПа. Водночас, при технологічному формуванні зразків за концентрації твердника $q = 5,0$ мас.ч. встановлено зниження часу гелеутворення та пришвидшення процесу полімеризації внаслідок саморозігріву композиції при гідродинамічному суміщенні. Це призводить до зниження часу формування матеріалу та утворення температурних напружень всередині нього [126].

При аналізі результатів дослідження впливу концентрації твердника Butanox-M50 на адгезійні властивості ненасиченої поліефірної смоли встановлено, що максимальними показниками характеризується матеріал за вмісту твердника $q = 1,5$ мас.ч.

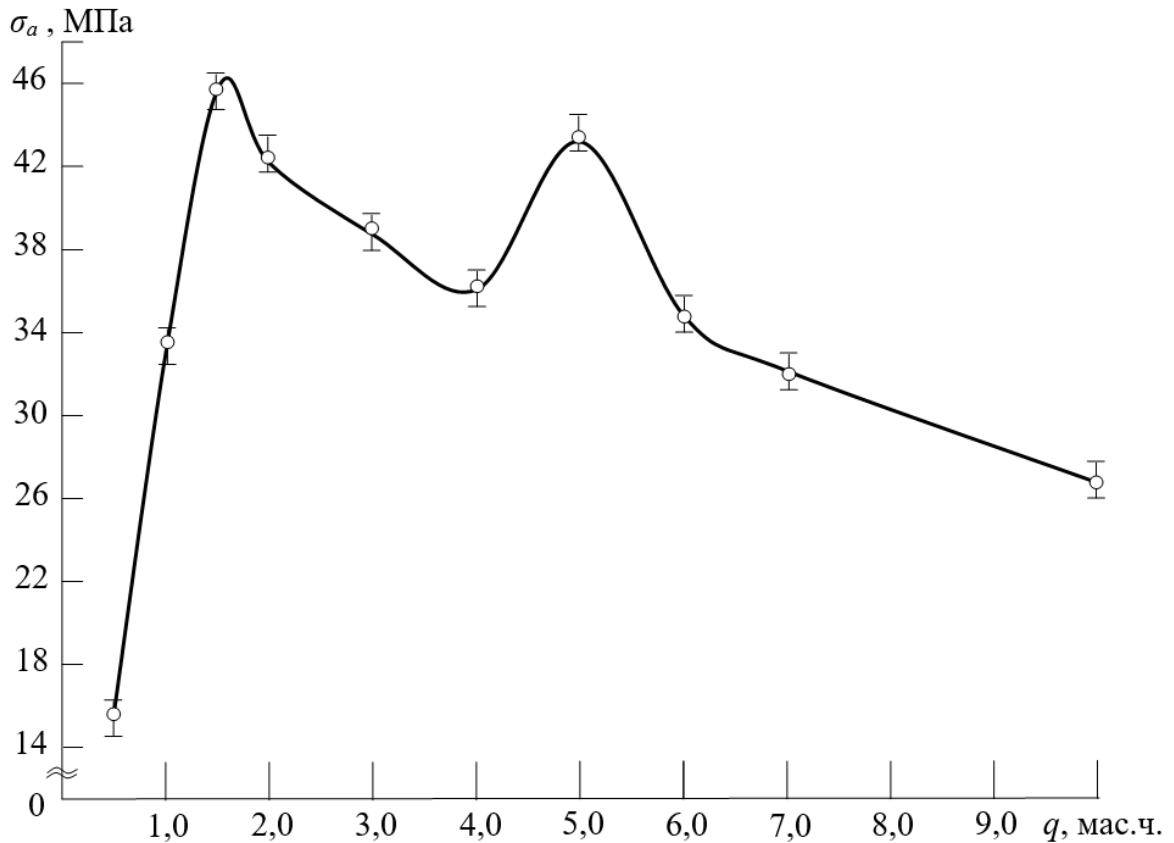


Рис. 3.1. Залежність адгезійної міцності поліефірної матриці від вмісту твердника.

На наступному етапі досліджували модуль пружності, руйнівні напруження при згинанні та ударну в'язкість матеріалів на основі поліефірної смоли ENYDYNE H 68372 TAE (рис. 3.2).

Аналізуючи отримані результати досліджень, можна констатувати, що максимальними показниками модуля пружності, руйнівних напружень та ударної в'язкості характеризується матриця, зшита твердником за вмісту $q = 1,5$ мас.ч. Слід відмітити тенденцію поступового збільшення показників фізико-механічних властивостей матриці при введенні ініціатора у поліефірний зв'язувач. При цьому показники руйнівних напружень при згинанні підвищуються від $\sigma_{32} = 25,4$ МПа до $\sigma_{32} = 29,4$ МПа (рис. 3.2, крива 1), модуль пружності при згинанні – від $E = 3,1$ ГПа до $E = 3,8$ ГПа (рис. 3.2, крива 2), ударна в'язкість – від $W = 1,9$ кДж/м² до $W = 4,4$ кДж/м² (рис. 3.2, крива 3).

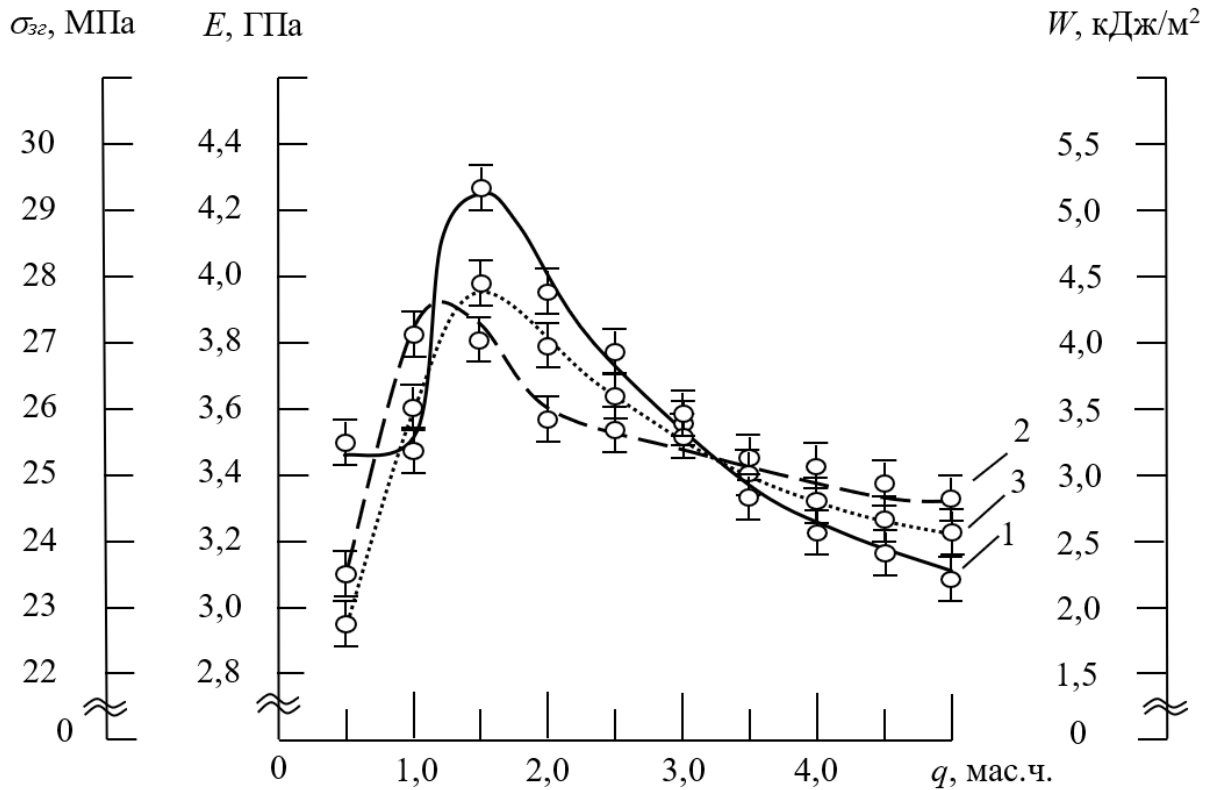


Рис. 3.2. Залежність фізико-механічних властивостей поліефірної матриці від вмісту твердника: 1 – руйнівні напруження при згинанні (σ_{32}); 2 – модуль пружності при згинанні (E); 3 – ударна в'язкість (W).

Зазначимо, що показники ударної в'язкості та модуля пружності при згинанні за вмісту ініціатора $q = 0,5$ мас.ч. становлять $W = 1,9$ кДж/м² та $E = 3,1$ ГПа відповідно. Дані показники свідчать про недостатнє зшивання матриці за даної концентрації твердника. Очевидно що введення ініціатора Butanox-M50 у кількості $q = 0,5$ мас.ч. забезпечує активацію вільних радикалів у композиції, однак не забезпечує повного їх зшивання. Значна кількість вільних радикалів призводить до погіршення показників властивостей матеріалу. Проаналізовано, що час гелеутворення при цьому збільшується до $\tau_r = 30 \dots 35$ хв і виділеного тепла недостатньо, щоб ініціювати реакцію полімеризації у всьому об'ємі матриці. Це суттєво впливає на процеси її формування.

Експериментально встановлено, що при подальшому збільшенні вмісту ініціатора до $q = 2,0 \dots 5,0$ мас.ч. у поліефірній матриці показники фізико-

механічних властивостей матеріалу знижуються та становлять: руйнівні напруження – $\sigma_{32} = 23,4 \dots 29,4$ МПа, модуль пружності – $E = 3,3 \dots 3,8$ ГПа, ударна в'язкість – $W = 2,5 \dots 4,4$ кДж/м². На нашу думку зниження показників властивостей безпосередньо пов'язано з часом гелеутворення, який значно зменшився (10...15хв). Час гелеутворення є важливим при формуванні матеріалів, який залежить від: 1) часу, затраченого на механічне суміщення з ініціатором; 2) часу заливання композиції у необхідну для тверднення форму до початку реакції термічної полімеризації. При збільшенні концентрації ініціатора до $q = 5,0$ мас.ч. спостерігали інтенсивне виділення тепла, яке призвело до неконтрольованого різкого підвищення температури. Даний ефект призводить до миттєвого гелеутворення у матеріалі та скачкоподібного підвищення температури. Тому фізико-механічні властивості досліджуваного матеріалу значно погіршилися і становлять: руйнівні напруження – $\sigma_{32} = 23,4$ МПа, модуль пружності – $E = 3,3$ ГПа, ударна в'язкість – $W = 2,5$ кДж/м².

Отримані результати фізико-механічних досліджень підтверджено методом оптичної мікроскопії. На рис. 3.3 наведені фрактограми зламу матриць за різних концентрацій ініціатора ($q = 0,5 \dots 5,0$ мас.ч.). Аналіз поверхні КМ в області руйнування за вмісту твердника $q = 0,5$ мас.ч. (рис. 3.3, а) дозволяє стверджувати, що поверхня зламу є неоднорідною, наявні осередки вкраплень. Дані включення є підтвердженням гіпотези про неповний перебіг реакції розпаду молекул полієфіру на вільні радикали, що вказує на недостатність зшивання матриці. Водночас хаотичність ліній сколювання на поверхні зразка, зшитого твердником за вмісту $q = 1,0$ мас.ч., характеризує підвищення напруженого стану матеріалу, що може виникнути за рахунок збільшення кількості вільних радикалів, які не вступили в реакцію полімеризації із-за недостатнього вмісту ініціатора (рис. 3.3, б).

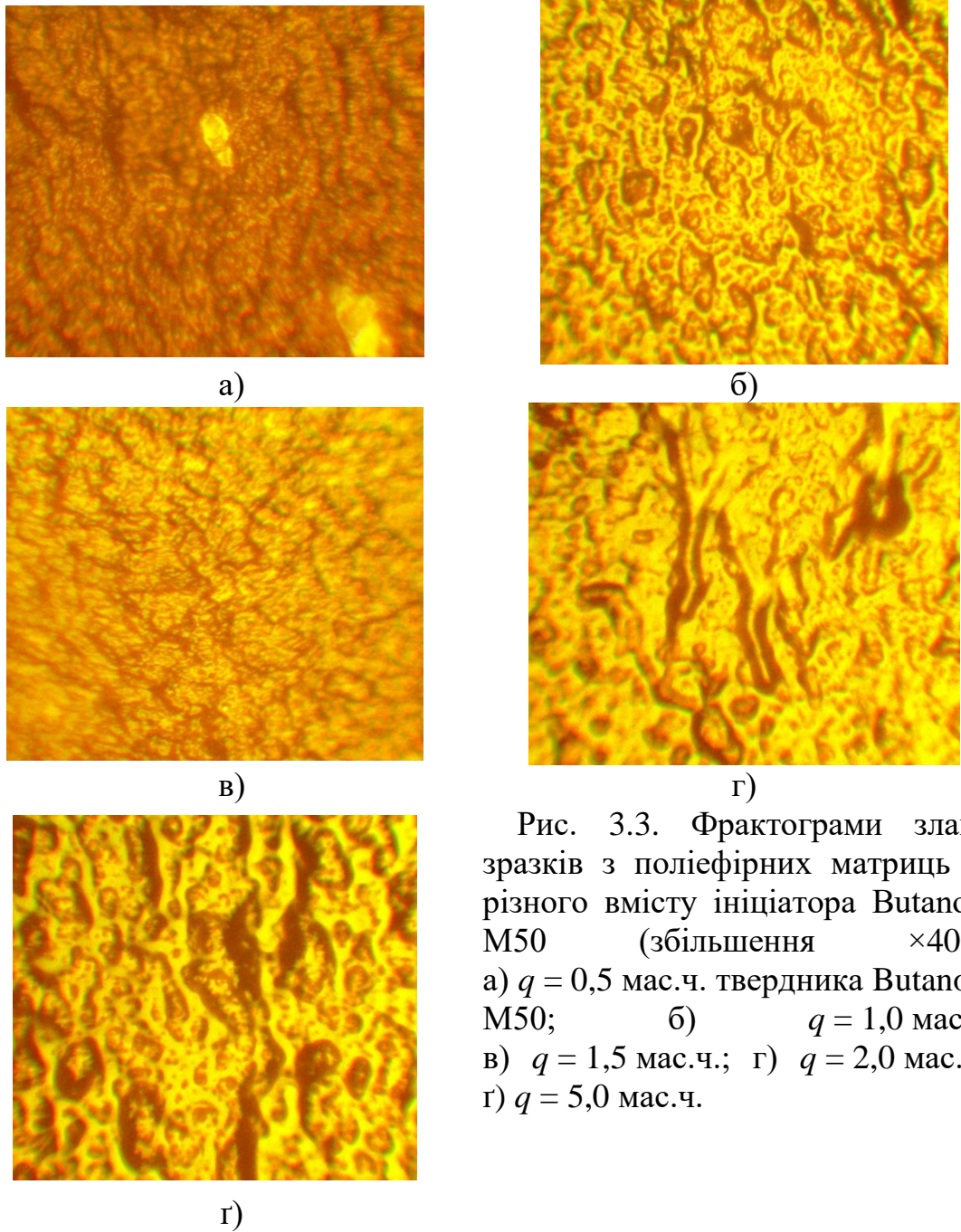


Рис. 3.3. Фрактограми зламу зразків з поліефірних матриць за різного вмісту ініціатора Butanox-M50 (збільшення $\times 400$): а) $q = 0,5$ мас.ч. твердника Butanox-M50; б) $q = 1,0$ мас.ч.; в) $q = 1,5$ мас.ч.; г) $q = 2,0$ мас.ч.; г) $q = 5,0$ мас.ч.

Аналізуючи фрактограми зламу зразка за концентрації твердника $q = 1,5$ мас.ч. (рис. 3.3, в) виявили рівномірне поширення тріщин та відсутність ліній сколювання, що опосередковано свідчить про незначну величину залишкових напружень у матриці. Аналіз структури поверхні зразків на фрактограмах зламів матриць (рис. 3.3, г, г), підтверджує результати випробувань щодо погіршення фізико-механічних властивостей при збільшенні концентрації твердника до $q = 2,0 \dots 5,0$ мас.ч. Яскраво виражені осередки глобулярного характеру хаотичного вигляду, які, очевидно,

виникають внаслідок зменшення часу гелеутворення матеріалів. Даний ефект збільшує швидкість полімеризації КМ внаслідок неконтрольованого саморозігріву композиції, що призводить до утворення у матриці значних залишкових напружень.

Отже, враховуючи зниження властивостей фізико-механічних показників при надмірній кількості ініціатора Butanox-M50, зменшення часу гелеутворення, утворення значних залишкових напружень у матеріалі можна констатувати про недоцільність його використання у великих кількостях. Експериментально доведено, що оптимальна концентрація твердника у поліефірному зв'язувачі становить $q = 1,5$ мас.ч.

3.2 Створення двокомпонентної полімерної матриці з поліпшеними адгезійними властивостями для відновлення деталей морського та річкового транспорту

Відповідно до результатів попередніх досліджень адгезійна міцність при відриві матриці на основі епоксидного олігомеру ЕД-20 та твердника ПЕПА становить $\sigma_a = 18,2$ МПа, залишкові напруження матеріалів – $\sigma_z = 2,3$ МПа [127, 128]. Аналізуючи результати дослідження КМ, які наведено на рис. 3.4, встановлено, що введення до епоксидної матриці поліефірної смоли у діапазоні $q = 0 \dots 120$ мас.ч. приводить до підвищення адгезійних властивостей композиту та зменшення залишкових напружень. Помітно, що внаслідок реакцій, при твердненні епоксидних та поліефірних груп, які входять до їх складу, максимальними значеннями адгезійної міцності при відриві та мінімальними показниками залишкових напружень відзначається матеріал при додаванні до композиції $q = 80 \dots 100$ мас.ч. поліефіру. При цьому $\sigma_a = 45,3 \dots 47,0$ МПа (рис. 3.4, крива 1) і $\sigma_z = 2,7 \dots 3,4$ МПа (рис. 3.4, крива 2). Очевидно, що за даних концентрацій інгредієнтів композиту забезпечується обмеження зростання напружень і процесу утворення тріщин в захисному покритті, і, як наслідок підвищення його міцності та довговічності. У свою

чергу це дозволяє зменшити розтріскування і відшарування при формуванні та експлуатації КМ.

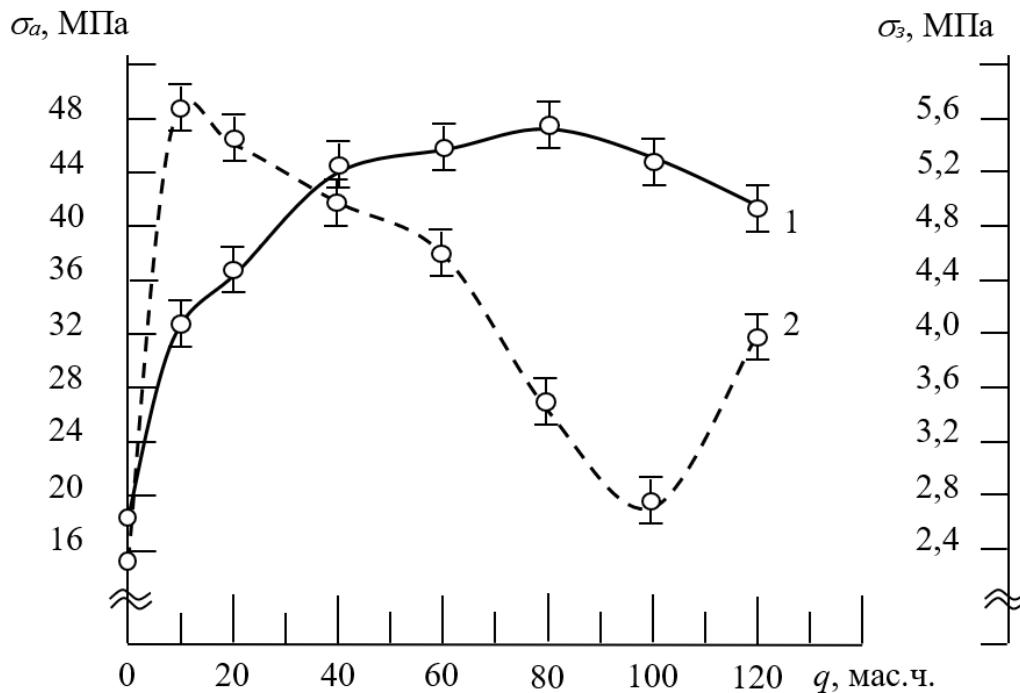


Рис. 3.4. Залежність адгезійних властивостей матриці від вмісту поліефірної смоли ENYDYNE H 68372 TAE у епоксидному зв'язувачі ЕД-20: 1 – адгезійна міцність при відриві (σ_a); 2 – залишкові напруження (σ_z).

На початковому етапі введення поліефірної смоли $q = 10 \dots 20$ мас.ч. встановлено підвищення адгезійної міцності при відриві ($\sigma_a = 34,4 \dots 37,4$ МПа, рис. 3.4, крива 1) разом із значеннями залишкових напружень ($\sigma_z = 5,4 \dots 5,7$ МПа, рис. 3.4, крива 2). Очевидно, що при незначному вмісту поліефірного компонента локальні термічні напруження, які виникають в матеріалі при полімеризації, призводять до утворення значних залишкових напружень. Слід зазначити, що при подальшому збільшенні вмісту поліефірної смоли до $q = 80$ мас.ч. спостерігали поступове підвищення адгезійної міцності при відриві до $\sigma_a = 47,0$ МПа. Однак збільшення концентрації поліефірної смоли до $q = 120$ мас.ч. призводить до зниження показнику адгезійної міцності – $\sigma_a = 41,4$ МПа та підвищення залишкових

напружень $\sigma_3 = 4,0$ МПа порівняно з показниками при $q = 80 \dots 100$ мас.ч. ENYDYNE H 68372 TAE.

Отже, встановлено, що КМ має максимальні показники адгезійної міцності при відриві ($\sigma_a = 45,3 \dots 47,0$ МПа) та мінімальні значення залишкових напружень ($\sigma_3 = 2,7 \dots 3,4$ МПа) за вмісту поліефірної смоли ENYDYNE H 68372 TAE $q = 80 \dots 100$ мас.ч. Дані результати адгезійних властивостей будуть корисні при вирішенні однієї зі складних проблем судноремонті, яка складається із відновлення зношених та пошкоджених деталей.

3.3 Розроблення епоксидно-поліефірної матриці з поліпшеними фізико-механічними властивостями для відновлення засобів морського та річкового транспорту

Відомо [113], що з термодинамічних, кінетичних та механічних теорій утворення гомогенної однофазної полімерної суміші з різних за природою компонентів практично неможливо. Тому перед початком проведення експерименту, для визначення ступеня сумісності полімерів, було проаналізовано наступні властивості смол та композитів на їх основі: динамічну в'язкість, об'ємну усадку, модуль пружності при згинанні, руйнівні напруження при згинанні, ударну в'язкість (табл. 3.1). Дані у таблиці наведено згідно з результатами попередніх досліджень [109, 129–131] і ГОСТу епоксидіанової смоли та даних фірми-виробника поліефірної смоли [132]. Порівнюючи показники динамічної в'язкості епоксидної смоли ЕД-20 ($\eta = 11 \dots 20$ Па · с) та ненасиченого поліефіру ENYDYNE H 68372 TAE ($\eta = 0,4 \dots 0,5$ Па · с) відповідно до теорії щодо ступеня гетерогенності полімерної суміші двох полімерів як відносної міри їх сумісності [18, 113] було висунуто припущення щодо сумісності даних полімерів. Аналізуючи показники усадки кожного зв'язувача встановлено, що її значення для КМ, сформованого на основі епоксидної смоли ЕД-20, становлять $\Delta l = 0,5 \dots 2,3$ %, а матеріалу на основі поліефірної смола ENYDYNE H 68372 TAE – $\Delta l = 6 \dots 9$ % [132]. Проаналізовані

дані є важливими при формуванні багатокомпонентного композиту, оскільки значна різниця показників може призвести до виникнення додаткових напружень у матеріалах [133, 134].

На наступному етапі досліджували модуль пружності і руйнівні напруження при згинанні та удару в'язкість багатокомпонентного матеріалу на основі епоксидного олігомеру ЕД-20 з введенням поліефіру ENYDYNE Н 68372 ТАЕ. Аналізуючи отримані результати досліджень, які наведені на рис. 3.5, можна констатувати, що максимальними показниками властивостей відрізняється матриця із введенням у ЕД-20 $q = 10$ мас.ч. смоли ENYDYNE Н 68372 ТАЕ. При цьому руйнівні напруження при згинанні становлять – $\sigma_{зг} = 48,0$ МПа, модуль пружності при згинанні – $E = 3,3$ ГПа, ударна в'язкість – $W = 5,9$ кДж/м². При порівнянні отриманих даних (табл. 3.1) з показниками властивостей матриці на основі епоксидної смоли ЕД-20 ($\sigma_{зг} = 47,6$ МПа, $E = 2,8$ ГПа, $W = 6,6$ кДж/м²), доведено, що значення модуля пружності та руйнівних напружень при згинанні підвищилися в 1,2 рази, а ударна в'язкість при цьому знизилася.

Таблиця 3.1

Характеристики смол та композитів на їх основі

Характеристики	ЕД-20	ENYDYNE Н 68372 ТАЕ
Динамічна в'язкість смол, η , Па · с	11...20	0,4...0,5
Усадка, Δl , %	0,5...2,3	6,0...9,0
Модуль пружності, E , ГПа	2,8	3,8
Руйнівні напруження, $\sigma_{зг}$ МПа	47,6	29,4
Ударна в'язкість, W , кДж/м ²	6,6	4,4

За подальшого підвищення вмісту поліефірного зв'язувача в межах $q = 20...120$ мас.ч. спостерігали динаміку зниження показників фізико-

механічних властивостей КМ. При цьому значення руйнівних напружень при згинанні знижуються від $\sigma_{зг} = 44,4$ МПа при $q = 20$ мас.ч. до $\sigma_{зг} = 13,8$ МПа при $q = 120$ мас.ч. (рис. 3.5, крива 1), модуль пружності – від $E = 3,1$ ГПа до $E = 2,1$ ГПа (рис. 3.5, крива 2), ударна в'язкість – від $W = 5,9$ кДж/м² до $W = 3,9$ кДж/м² (рис. 3.5, крива 3). Отримані результати підтверджують раніше висунуті припущення щодо зниження показників фізико-механічних характеристик зі збільшенням вмісту поліефірної смоли. Оскільки підвищення концентрації поліефіру в межах $q = 20 \dots 120$ мас.ч. призводить до збільшення усадки кожного компоненту композиту при полімеризації. Очевидно, що значна різниця показників усадки призводить до утворення мікротріщин та залишкових напружень у композитах, які негативно впливають на їх фізико-механічні властивості. Водночас, слід зазначити, що показники руйнівних напружень при згинанні та ударної в'язкості матриці на основі поліефірної смоли є значно нижчими, ніж у композиті на основі епоксидного олігомеру. Відповідно до цього, можна констатувати, що збільшення концентрації поліефіру у епоксидній матриці в межах $q = 20 \dots 120$ мас.ч. призводить до погіршення показників фізико-механічних властивостей.

Динаміку таких результатів можна пояснити тим, що, як було вказано вище, утворення гомогенної однофазної полімерної суміші майже неможливо. Тобто, суміш є двофазною. Очевидно, що при незначній концентрації поліефір ENYDYNE H 68372 TAE диспергується в епоксидному олігомері ЕД-20 у вигляді незалежної фази, а епоксидна смола ЕД-20, відповідно, є дисперсійним середовищем. Підвищення вмісту поліефіру до $q = 30 \dots 70$ мас.ч. на 100 мас.ч. ЕД-20, як правило, приводить до обернення фаз. В межах цього концентраційного інтервалу обидва полімери можуть існувати у вигляді двох безперервних фаз. Інтервал, в якому відбувається фазове обернення полімерів, залежить від в'язкості компонентів, що складають суміш. Оскільки поліефір даної марки є низьков'язкою тиксотропною смолою з часом гелеутворення $\tau_T = 20 \dots 24$ хв, то досягає пікового часу за $t = 40 \dots 60$ хв і утворює безперервну фазу, що і призводить до погіршення фізико-механічних властивостей.

Відповідно до цього, встановлення сумісності компонентів КМ, що характеризує можливість полімерів формувати однофазну суміш і є відносною мірою ступеня гетерогенності композиту, має важливе значення. Оскільки, при створенні КМ зі вмістом різних за властивостями складових, гомогенність та однофазність суміші дозволяє отримати оптимальні характеристики кінцевого продукту полімеризації.

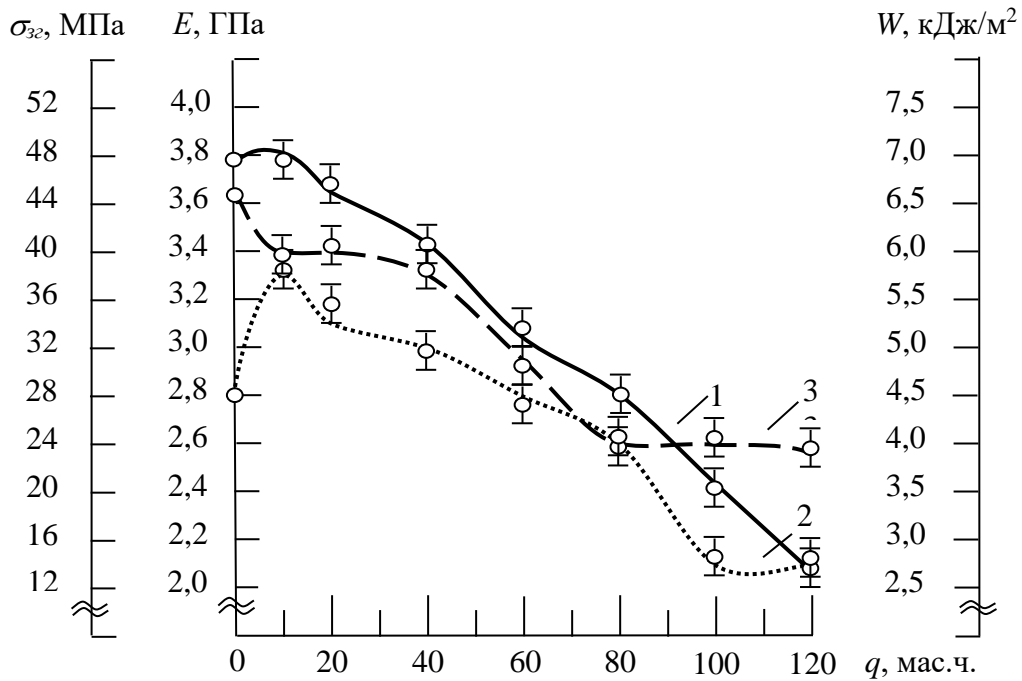
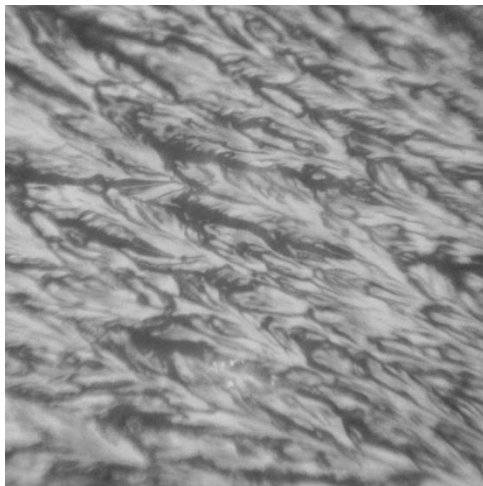


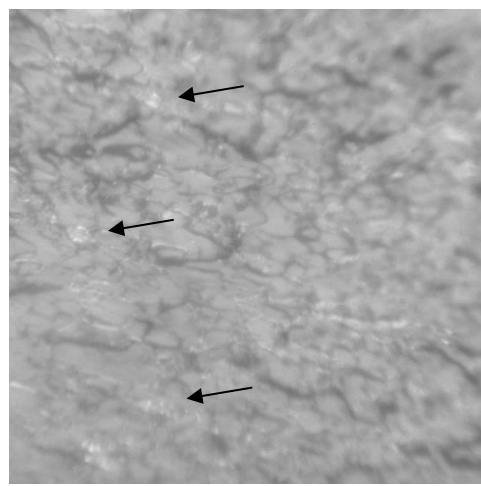
Рис. 3.5. Залежність фізико-механічних властивостей матриці від вмісту поліефірної смоли ENYDYNE H 68372 TAE у епоксидному зв'язувачі ЕД-20: 1 – руйнівні напруження при згинанні (σ_{zg}); 2 – модуль пружності при згинанні (E); 3 – ударна в'язкість (W).

Одним із способів аналізу сумісності компонентів полімеру після його формування є метод оптичної мікроскопії [135]. Даний метод полягає у візуальному дослідженні поверхні КМ після його динамічного випробування у місці руйнування. Це дає можливість дослідити гетерогенність фаз полімерів. Гетерогенність, яку визначають методами оптичної мікроскопії, досить відносна, проте характеризує ступінь зшивання КМ, що може опосередковано підтверджувати підвищення показників фізико-механічних властивостей КМ.

Результати дослідження (методом оптичної мікроскопії) поверхні зламу КМ за різного вмісту ($q = 10 \dots 120$ мас.ч.) поліефірної смоли ENYDYNE H 68372 TAE у матриці наведено на рис. 3.6. На рис. 3.6, а наведено фрактограму мікрорельєфу зламу композиту без введення поліефірної смоли, яка характеризується значним напруженим станом матеріалу. Структура поверхні має голкоподібні волокнисті утворення, напрямлені вздовж ліній, що вказує на порівняно високу в'язкість матеріалу (табл. 3.1). На фрактограмі (рис. 3.6, б) зображено поверхню зламу композиту із введенням поліефіру за концентрації $q = 10$ мас.ч. Стрілками вказано помітні незначні включення поліефірної смоли, час гелеутворення якої є значно меншим, що приводить до полімеризації компонентів композиту з різною швидкістю та утворення фізичних і хімічних зв'язків між ними. Лінії напружень досліджуваного матеріалу мають розгалужений сітчастий характер. Відсутні явно виражені направлені лінії сколу, які могли б свідчити про значні залишкові напруження у композиті. Отримані результати підтверджено високими показниками фізико-механічних властивостей даних КМ.



а)



б)

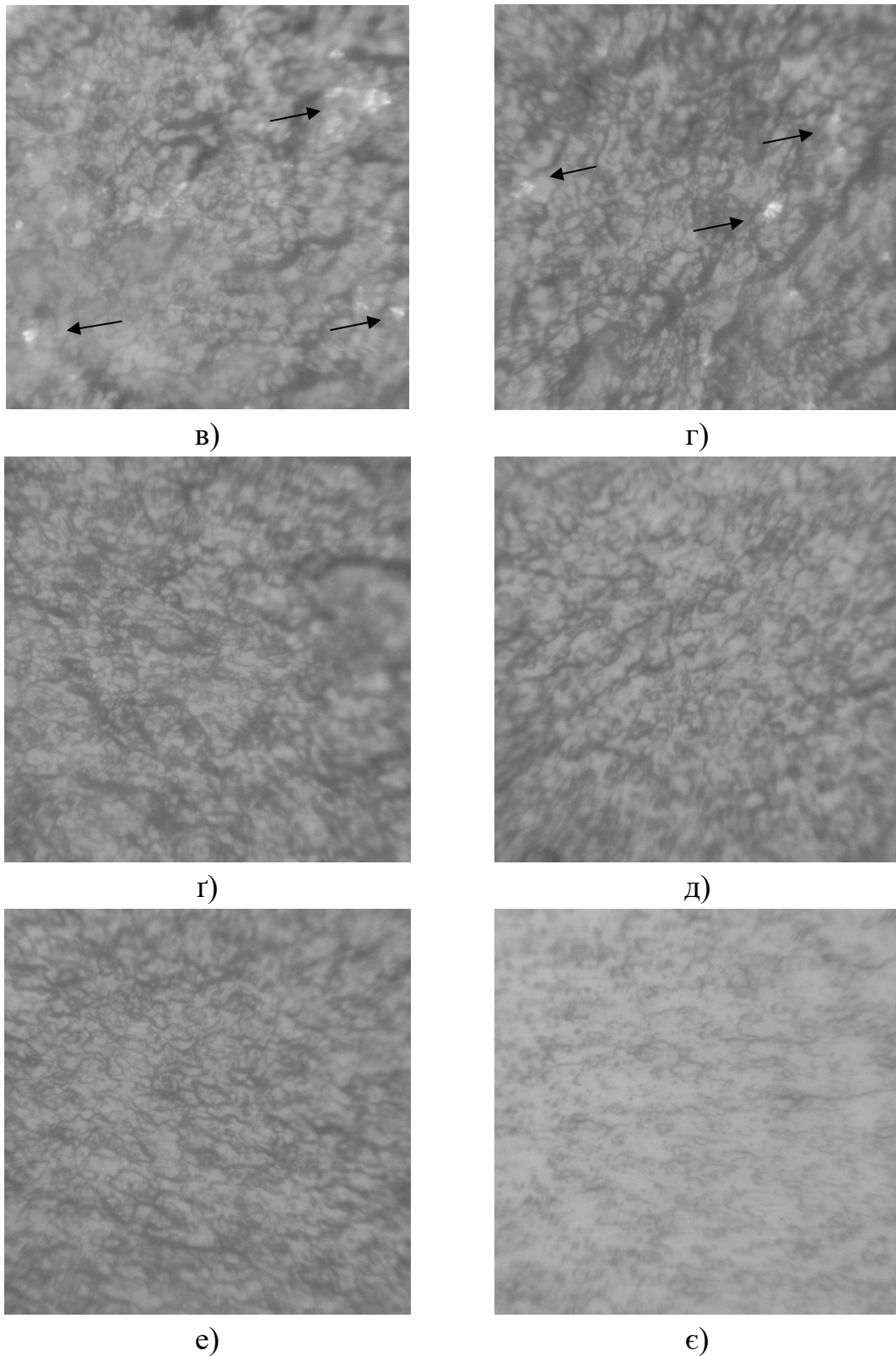


Рис. 3.6. Фрактограми зламу епоксидних матриць за різного вмісту поліефірної смоли ENYDYNE H 68372 TAE (збільшення $\times 400$): а) епоксидна матриця; б) $q = 10$ мас.ч ; в) $q = 20$ мас.ч.; г) $q = 40$ мас.ч.; г) $q = 60$ мас.ч.; д) $q = 80$ мас.ч.; е) $q = 100$ мас.ч.; е) $q = 120$ мас.ч.

На фрактограмах (рис. 3.6, в, г) помітно, що включення із полімеризованої поліефірної смоли мають розміри $\approx 15...20$ мкм. Спостерігається хаотичне і розгалужене поширення ліній, що вказує на незначний напружений стан матеріалу. Очевидно це відбувається внаслідок неповного зшивання, що призводить до руйнування композиту без прикладання значних навантажень стосовно інших КМ. Це можливо помітити за різким зменшенням показників фізико-механічних властивостей (рис. 3.5). Причиною цього є збільшення масової частки поліефірної смоли, яке призводить до зменшення часу гелеутворення КМ. При цьому спостерігали неконтрольований саморозігрів композиції, утворення у ній температурних напружень, внаслідок чого передчасно руйнуються зв'язки у КМ.

Аналіз структури зламів на фрактограмах матриць за вмісту поліефіру $q = 40...120$ мас.ч. (рис. 3.6, г-є) підтверджує динаміку показників фізико-механічних властивостей. На світлинах не спостерігається впорядкованості та розгалужень ліній сколу. Поширення ліній сколювання при поступовому збільшенні концентрації поліефіру від $q = 60$ мас.ч. (рис. 3.6, г) до $q = 120$ мас.ч. (рис. 3.6, є) свідчить про те, що залишкові напруження у матеріалі є незначними. Як наслідок, показники властивостей композитів суттєво погіршуються.

Отже, на отриманих світлинах зламів матриць не спостерігається яскраво вираженої гетерогенності фаз даних полімерів, що опосередковано вказує на сумісність вибраних для досліджень епоксидної та поліефірної смол. Проте, враховуючи показники об'ємної усадки, різний час гелеутворення епоксидної та поліефірної компонентів, встановлено, що недоцільним є збільшення концентрації ENYDYNE H 68372 TAE понад $q = 10$ мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидної смоли ЕД-20.

3.4 Розроблення епоксидно-поліефірного композиту з поліпшеними теплофізичними властивостями для відновлення деталей морського і річкового транспорту

На першому етапі досліджували теплостійкість (за Мартенсом) КМ. Як відомо, теплостійкість визначається властивостями зв'язувача [136]. У вигляді зв'язувача використовували епоксидний олігомер з додаванням поліефірної ненасиченої смоли згідно з методикою дослідження [137]. Введення поліефіру у кількості $q = 10$ мас.ч. приводить до збільшення теплостійкості композитів від $T = 341$ К (для матриці на основі епоксидного зв'язувача) до $T = 352$ К (рис. 3.7). Зі зростанням концентрації поліефіру до $q = 20 \dots 120$ мас.ч. (рис. 3.7, табл. 3.2) встановлено монотонне зниження теплостійкості за Мартенсом ($T = 347 \dots 302$ К) розроблених композитних матеріалів.

Пояснити отримані результати можна на основі термодинаміки суміші полімерів [138]. Згідно теоретичних положень взаємна розчинність більшості пар полімерів в широкому діапазоні температур складає десятки або навіть соті долі відсотка. Незначна різниця в хімічній будові або полярності двох полімерів призводить до їх низької взаємної розчинності. Тобто, два полімери утворюють двофазну суміш. При незначному вмісті поліефірна смола перебуває у дискретній фазі в епоксидному зв'язувачі. При подальшому збільшенні концентрації ENYDYNE H 68372 TAE (понад $q = 20 \dots 120$ мас.ч.) очевидно утворюється неперервна фаза поліефіру. У такому випадку теплофізичні властивості КМ погіршуються, що, на наш погляд, зумовлено надлишковим вмістом поліефірної смоли у зв'язувачі.

Аналогічно спостерігали функціональну залежність лінійної усадки від концентрації поліефірної смоли в епоксидному зв'язувачі. Усадка матриці на основі епоксидного зв'язувача становила $\Delta l = 0,31$ %. Встановлено, що мінімальною усадкою ($\Delta l = 0,06$ %) відрізняються КМ, що містять ENYDYNE H 68372 TAE у кількості $q = 10$ мас.ч. Подальше збільшення концентрації поліефірної смоли призводить до збільшення лінійної усадки до

$\Delta l = 0,10 \dots 0,48$ % (рис. 3.7, табл. 3.2). Згідно релаксаційної теорії склування при підвищенні температури рухливість кінетичних одиниць полімеру підвищується внаслідок зростання інтенсивності теплового руху, а також за рахунок руйнування зв'язків між ними при флуктуаційних зіткненнях [139].

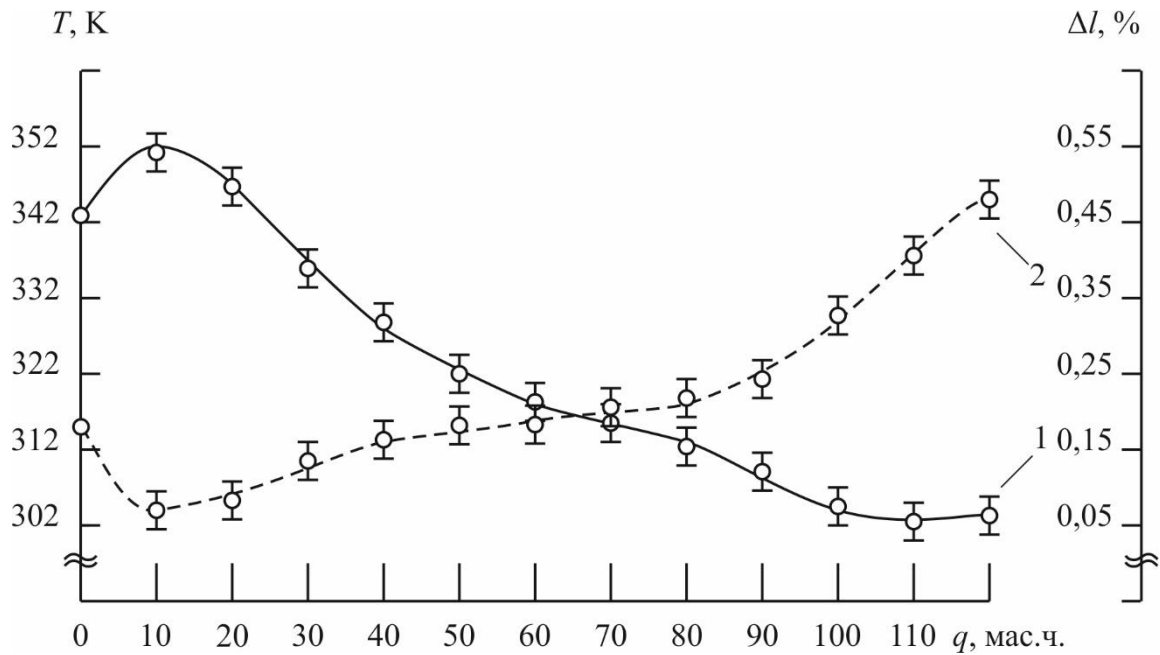


Рисунок 3.7. Залежність теплофізичних властивостей матриці від вмісту поліефірної смоли: 1 – теплостійкість (за Мартенсом) (T); 2 – лінійна усадка (Δl).

Таблиця 3.2

Теплофізичні характеристики КМ з різним вмістом поліефірної смоли

№	Вміст поліефірної смоли, q , мас.ч.	Теплостійкість, T , К	Температура склування, T_c , К	Ділянка склування, ΔT , К	Усадка, Δl , %
1	–	341	311	306...343	0,31
2	10	352	318	310...355	0,06
3	20	347	312	309...342	0,10
4	40	328	309	305...333	0,16
5	60	318	317	311...323	0,21
6	80	313	315	307...333	0,24
7	100	304	317	303...323	0,32
8	120	302	304	303...317	0,48

На наступному етапі досліджували термічний коефіцієнт лінійного розширення матриць та їх температуру склування. Дослідили особливості теплового розширення епокси-поліефірних матриць в наступних температурних діапазонах: 1 – $\Delta T = 303 \dots 323$ К; 2 – $\Delta T = 303 \dots 373$ К; 3 – $\Delta T = 303 \dots 423$ К; 4 – $\Delta T = 303 \dots 473$ К (рис. 3.8). Для матриці отримали наступні показники ТКЛР: $\Delta T = 303 \dots 323$ К – $\alpha = 6,3 \times 10^{-5}$ К⁻¹, $\Delta T = 303 \dots 373$ К – $\alpha = 6,8 \times 10^{-5}$ К⁻¹, $\Delta T = 303 \dots 423$ К – $\alpha = 9,9 \times 10^{-5}$ К⁻¹, $\Delta T = 303 \dots 473$ К – $\alpha = 10,9 \times 10^{-5}$ К⁻¹. Встановлено, що в першому діапазоні температур мінімальним ТКЛР ($\alpha = 1,7 \times 10^{-5}$ К⁻¹) характеризується КМ, що містить поліефірну смола (ПС) у кількості $q = 10$ мас.ч.

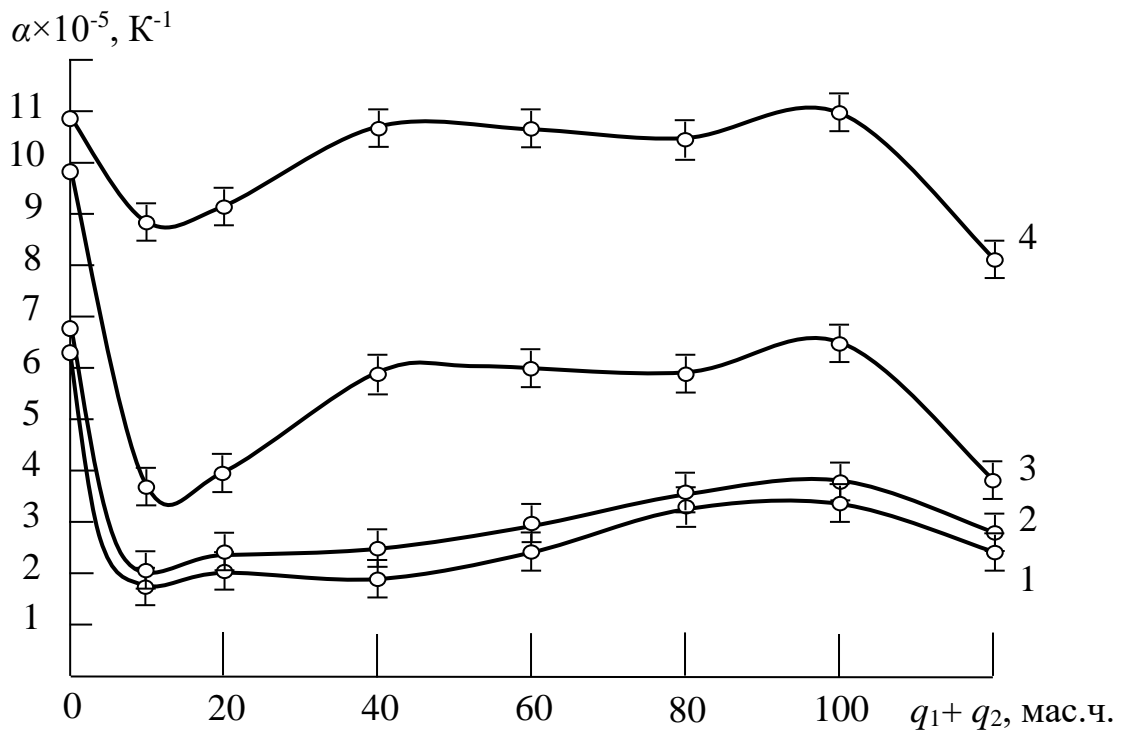


Рис. 3.8. Залежність термічного коефіцієнту лінійного розширення від вмісту поліефірної смоли при різних температурних діапазонах: 1 – $\Delta T = (303 \dots 323)$ К; 2 – $\Delta T = (303 \dots 373)$ К; 3 – $\Delta T = (303 \dots 423)$ К; 4 – $\Delta T = (303 \dots 473)$ К.

Порівняно з вихідною епоксидною матрицею ТКЛР знизився на $\Delta\alpha = 4,6 \times 10^{-5}$ К⁻¹ (табл. 3.3). Аналогічну динаміку показників ТКЛР спостерігали і в наступних температурних діапазонах при вищезазначеній

концентрації поліефірної смоли: $\Delta T = 303 \dots 373 \text{ K} - \alpha = 2,2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$,
 $\Delta T = 303 \dots 423 \text{ K} - \alpha = 3,8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $\Delta T = 303 \dots 473 \text{ K} - \alpha = 8,9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.
 Отримані дані можуть характеризувати матрицю із концентрацією ПС – $q = 10$ мас.ч. як матеріал з більшою густиною зшивання, порівняно з епоксидною [140, 141]. При збільшенні концентрації поліефіру до $q = 20 \dots 100$ мас.ч. спостерігали підвищення ТКЛР на всіх температурних діапазонах дослідження (рис. 3.8, табл. 3.3). В результаті досліджень підтверджено, що залежність ТКЛР від температури нелінійна. При введенні поліефірної смоли понад $q = 100$ мас.ч. спостерігали різке зниження показів ТКЛР. На нашу думку це є наслідком деструктивних процесів, що відбуваються в композиті: руйнування просторових структур, зміна характеру та інтенсивності міжмолекулярної взаємодії, руйнування міжмолекулярних зв'язків.

Таблиця 3.3

Показники ТКЛР залежно від вмісту ПС при різних температурних діапазонах

Вміст ПС, q , мас.ч.	Термічний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \times 10^{-5}, \text{K}^{-1}$			
	Температурні діапазони випробування $\Delta T, \text{K}$			
	303...323	303...373	303...423	303...473
–	6,3	6,8	9,9	10,9
10	1,7	2,2	3,8	8,9
20	2,0	2,4	4,0	9,1
40	1,9	2,5	5,9	10,7
60	2,4	2,9	6,0	10,6
80	3,4	3,5	5,9	10,5
100	3,5	3,8	6,5	11,0
120	2,5	2,8	3,8	8,1

Відомо, що однією з важливих експлуатаційних характеристик КМ є температура склування (T_c). T_c визначає верхній гранично допустимий інтервал робочих температур та є межею склоподібного і високоеластичного станів. Досліджували дилатометричні криві, що відображають залежність відносної лінійної деформації зразків від температури. Експериментально

встановлено (рис. 3.9), що для епоксидної матриці температура склування становить $T_c = 311$ К, а максимальне значення $T_c = 318$ К характерне для композиту із вмістом ПС у кількості $q = 10$ мас.ч. Виявлено, що при подальшому збільшенні концентрації поліефірної смоли ($q = 20 \dots 120$ мас.ч.) температура склування зміщується в область нижчих температур (рис. 3.9, табл. 3.2). Очевидно, що зростання температури склування лінійно пов'язано із ступенем зшивання полімерної матриці [140].

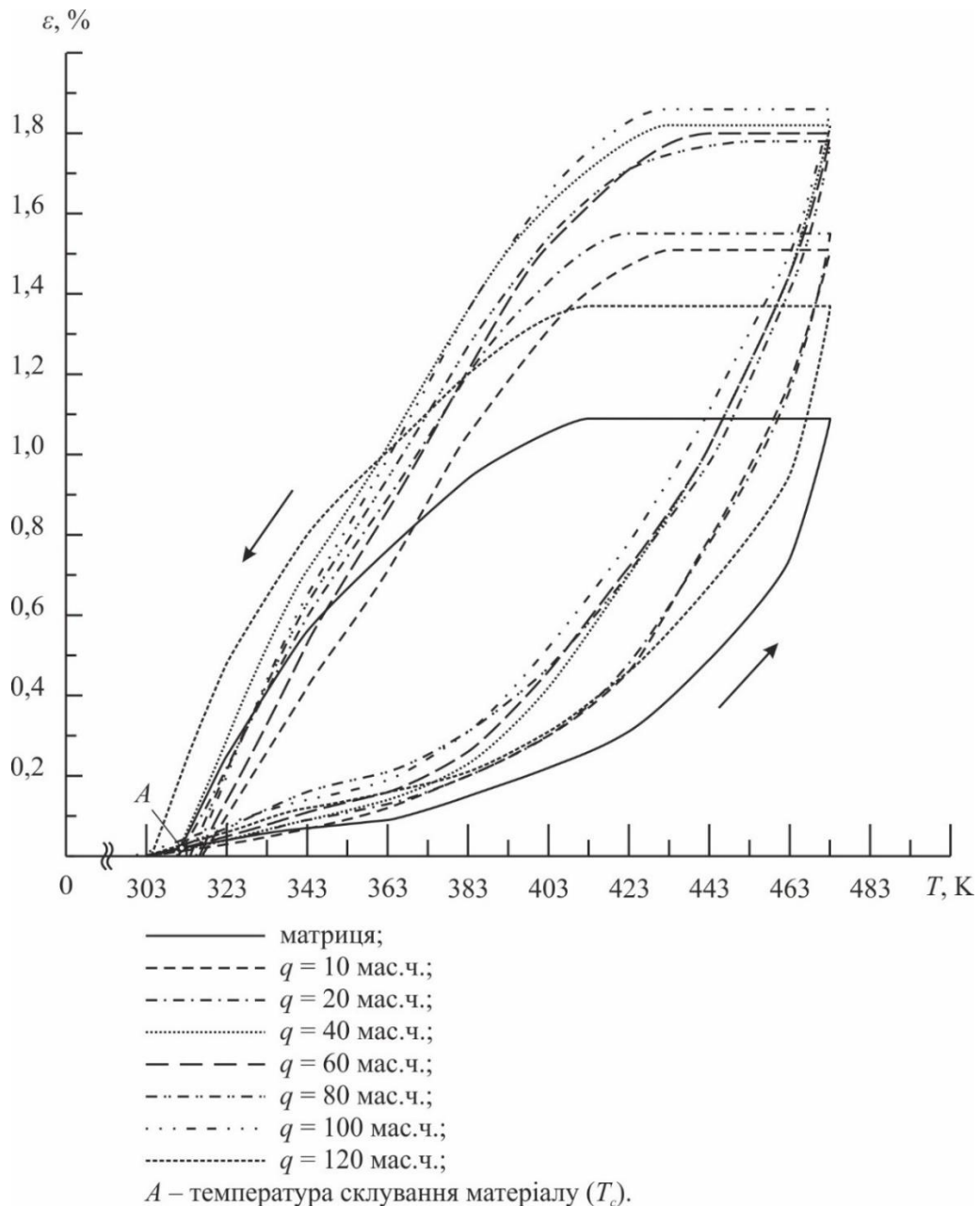


Рис. 3.9. Дилатометричні криві матриць з різним вмістом поліефірної смоли

Тому вважали, що збільшення концентрації ПС понад $q = 10$ мас.ч. зменшує кількість фізико-хімічних зв'язків у просторовій сітці полімеру. Це призводить до зниження T_c і погіршення теплофізичних властивостей КМ. Отримані результати дослідження температури склування узгоджуються із показниками теплостійкості та ТКЛР, а також, слід зазначити, що вони корелюють з попередніми даними дослідження адгезійних та фізико-механічних властивостей КМ [142, 143]. Це вказує на достовірність отриманих результатів дослідження.

3.5 Розроблення епокси-поліефірної матриці з поліпшеними адгезійними та фізико-механічними властивостями із застосуванням модифікатора метилендіфенілдіізоціанату

Проведено дослідження адгезійних (матриця 1) та фізико-механічних властивостей (матриця 2) епокси-поліефірних матриць модифікованих метилендіфенілдіізоціанатом. [144]. Попередньо встановлено показники досліджуваних властивостей для матриці 1 за вмісту поліефірної смоли $q = 80$ мас.ч. і матриці 2 за вмісту поліефірної смоли $q = 10$ мас.ч.

На першому етапі дослідили адгезійну міцність при відриві (σ_a) та залишкові напруження матеріалів (σ_3) за різного вмісту у матриці модифікатора 4,4–MDI ($q = 0 \dots 2,5$ мас.ч.). Встановлено, що за концентрації модифікатора у КМ за вмісту $q = 0,25$ мас.ч. адгезійна міцність при відриві зростає з $\sigma_a = 47,0$ МПа (для епокси-поліефірної матриці) до $\sigma_a = 55,0$ МПа, залишкові напруження при цьому підвищуються з $\sigma_3 = 3,4$ МПа до $\sigma_3 = 4,1$ МПа (рис. 3.10, крива 1,2). Отримання даних результатів свідчить про те, що в структурі епокси-поліефірного олігомеру та твердників наявні активні функціональні групи. При зшиванні епоксидного олігомеру його твердником реакція відбувається шляхом взаємодії епоксидних та амінних груп реагентів, а також гідроксильних груп ЕД-20 з аміногрупами твердника ПЕПА [109]. Водночас, твердник поліефірної смоли розпадається на вільні радикали, які ініціюють

ланцюговий процес полімеризації, перетворюючи молекули полієфіру у вільні радикали [145, 146]. Під час фізико-хімічних процесів, які відбуваються в багатокомпонентній системі при полімеризації КМ за наявності модифікатора 4,4-MDI у кількості $q = 0,25$ мас.ч., функціональна група $-NCO$ реагує одночасно із залишковими гідроксильними та третинними аміногрупами епоксиду, а також з карбоксильними групами (залишкові групи полімеризації складноєфірних груп полієфірної смоли), що містять валентні зв'язки $C=O$, $C-O$ [147]. Внаслідок цього збільшується вміст полярних груп в макромолекулах, що приводить до підвищення енергії міжмолекулярної взаємодії, внаслідок чого знижується рухливість полімерних ланцюгів, поліпшується їх жорсткість та зменшується доступ до активних центрів поверхні металу. Це сприяє підвищенню міцності як адгезійних зв'язків епокси-полієфірної матриці з металом, так і когезійної міцності безпосередньо самої матриці.

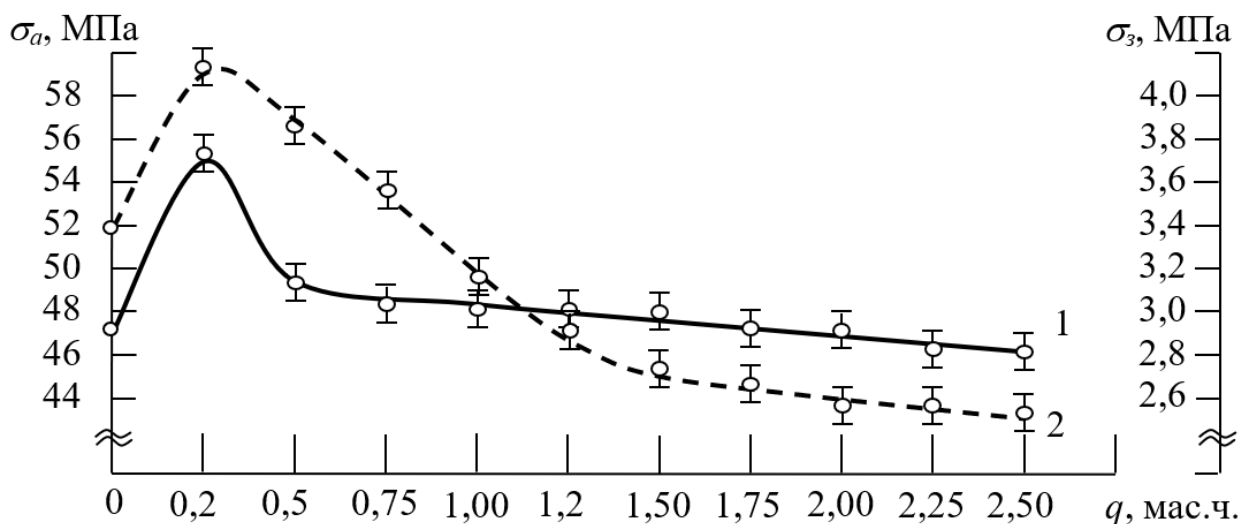


Рис. 3.10. Залежність адгезійних властивостей КМ від вмісту модифікатора 4,4-MDI: 1 – адгезійна міцність при відриві (σ_a); 2 – залишкові напруження (σ_3).

Додатково у процесі дослідження виявлено закономірність поступового зниження показників адгезійних властивостей КМ за вмісту модифікатора у

кількості $q = 0,5 \dots 1,5$ мас.ч.: від $\sigma_a = 55,0$ МПа до $\sigma_a = 47,6 \dots 49,5$ МПа та від $\sigma_3 = 4,1$ МПа до $\sigma_3 = 2,7 \dots 3,9$ МПа. За вмісту модифікатора $q = 2,5$ мас.ч. отримано наступні значення досліджуваних характеристик: $\sigma_a = 46,2$ МПа та $\sigma_3 = 2,5$ МПа. Очевидно, що отримані результати є наслідком зменшення кількості реакційноздатних залишкових гідроксильних, третинних аміно- та карбоксильних груп, які реагують з функціональною ізоціанатною групою –NCO модифікатора [93]. Також вважали, що реакційна здатність знижується, внаслідок просторової структури молекули діізоціанату: пара- чи орто- розташування –NCO (орто- розташування функціональної групи –NCO є менш активним).

Виявлено, що максимальними показниками адгезійних властивостей характеризується КМ за вмісту 4,4–MDI у кількості $q = 0,25$ мас.ч. порівняно з немодифікованою матрицею.

На другому етапі досліджували модуль пружності (E), руйнівні напруження при згинанні (σ_{32}) та ударну в'язкість (W) матриці 2. Під час аналізу результатів експерименту встановлено залежності вищезазначених властивостей за вмісту модифікатора $q = 0,25 \dots 2,5$ мас.ч. Доведено, що зміна показників досліджуваних характеристик має подібну динаміку (рис. 3.11) до показників адгезійних властивостей, наведену вище (рис. 3.10). Динаміка показників характеристик від вмісту модифікатора має точки максимумів за концентрації 4,4–MDI у кількості $q = 0,25$ мас.ч. При цьому встановлено підвищення показників модуля пружності при згинанні від $E = 3,3$ ГПа (для епокси-поліефірної матриці) до $E = 3,4$ ГПа і руйнівних напружень при згинанні від $\sigma_{32} = 48,0$ МПа до $\sigma_{32} = 50,0$ МПа (рис. 3.11, криві 1, 2). При цьому, показники ударної в'язкості не змінилися та становили $W = 5,9$ кДж/м² (рис. 3.11, крива 3). Збільшення концентрації метилендіфенілдіізоціанату до $q = 0,5$ мас.ч. призводить до зниження показників властивостей КМ до: $E = 3,3$ ГПа, $\sigma_{32} = 41,1$ МПа та незначного підвищення ударної в'язкості до $W = 6,1$ кДж/м² (у межах похибки експерименту).

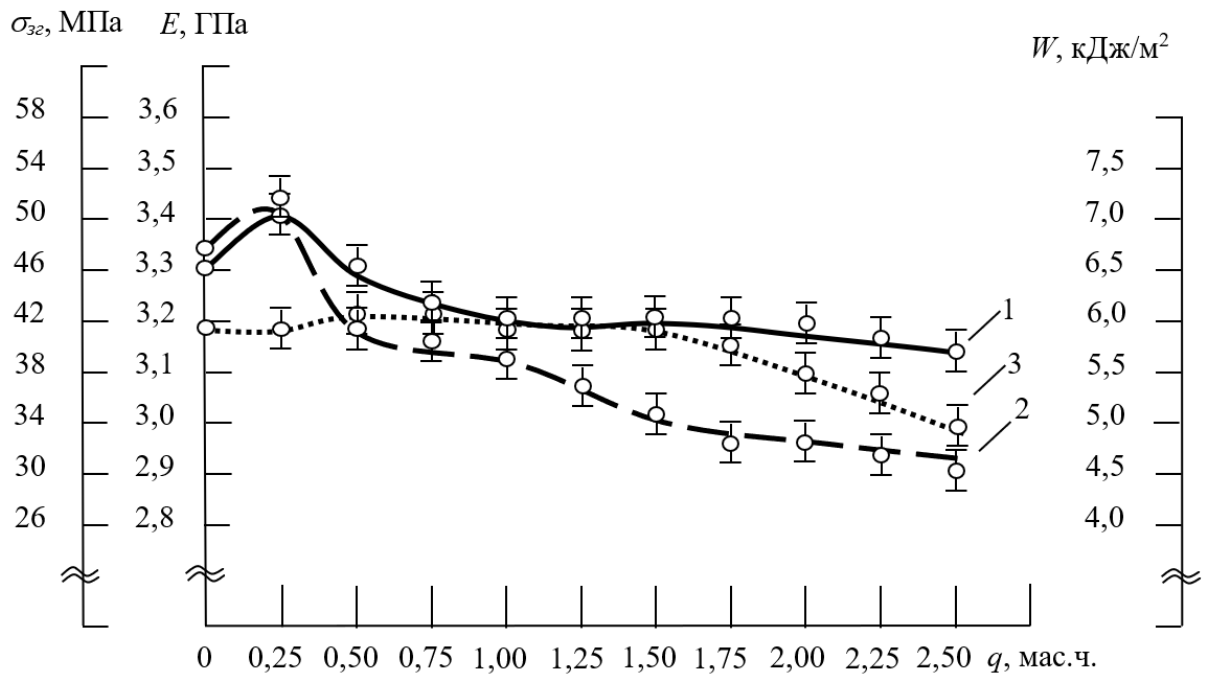


Рис. 3.11. Залежність фізико-механічних властивостей КМ від вмісту модифікатора 4,4-MDI: 1 – руйнівні напруження при згинанні (σ_{32}); 2 – модуль пружності при згинанні (E); 3 – ударна в'язкість (W).

Відповідно до графіку залежностей досліджуваних величин (рис. 3.11) помітно, що подальше збільшення вмісту модифікатора понад $q = 0,5$ мас.ч. не забезпечує підвищення показників властивостей, і призводить до наступного їх зниження. Отримані результати дослідження фізико-механічних властивостей КМ корелюють із результатами дослідження адгезійних властивостей. Очевидно, що зазначені вище фізико-хімічні процеси також впливають на когезійні властивості епокси-поліефірних композитів.

Встановлено, що оптимальним показником вмісту 4,4-MDI у КМ як для матриці 1, так і для матриці 2 є $q = 0,25$ мас.ч.

Як правило, адгезійні та когезійні властивості КМ пов'язані з їх мікроструктурою [148]. Для підтвердження отриманих результатів провели дослідження поверхні зламу КМ за допомогою оптичної мікроскопії. Розміри досліджуваних поверхонь $1,4 \times 1,4$ мм при збільшенні $\times 200$.

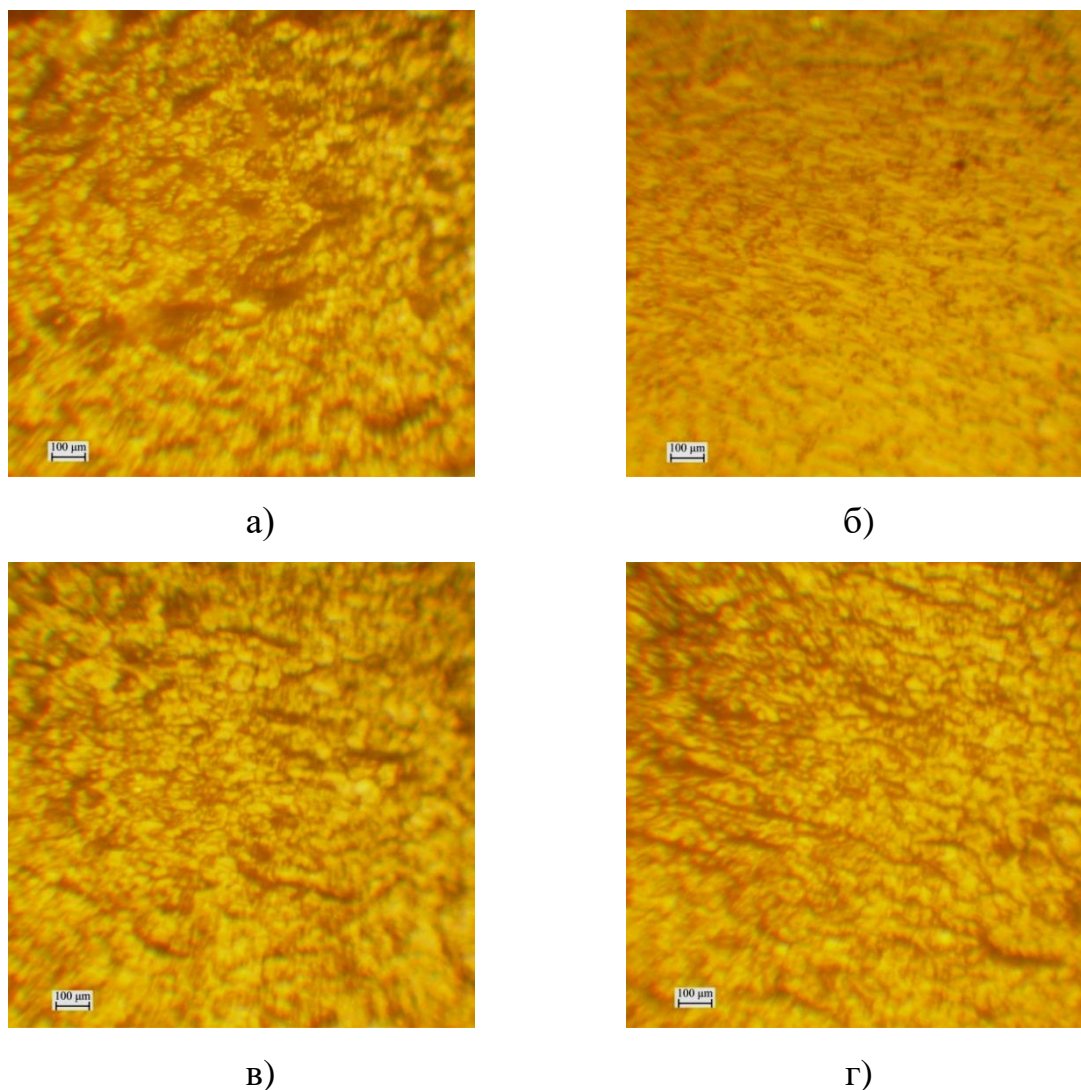


Рис. 3.12. Фрактограми зламу КМ за різного вмісту 4,4–MDI (при збільшенні $\times 200$): а) епокси-поліефірна матриця; б) КМ за вмісту 4,4–MDI у кількості $q = 0,25$ мас.ч.; в) КМ за вмісту 4,4–MDI у кількості $q = 0,5$ мас.ч.; г) КМ за вмісту 4,4–MDI у кількості $q = 1,5$ мас.ч.

Аналізуючи поверхню зламу епокси-поліефірної матриці, помітили, що фрактограми не містять явно виражених ліній сколювання (рис. 3.12, а). Лінії напружень досліджуваного матеріалу мають розгалужений сітчастий характер. Це опосередковано свідчить про відсутність значних залишкових напружень у композиті. Морфологія поверхонь зламу КМ, який містить модифікатор 4,4–MDI у кількості $q = 0,25$ мас.ч., відрізняється від поверхні зламу вихідної матриці та характеризується відсутністю виступів, вигинів і

западин (рис. 3.12, б). Сітка ліній напружень має розгалужений направлений характер розповсюдження поверхнею зламу. На рис. 3.12, в, г наведено мікрорельєф поверхні композитів за вмісту модифікатора $q = 0,5 \dots 1,5$ мас.ч. Виявлено хаотичне розгалуження ліній напружень, помітні поверхневі дефекти, утворення сітки тріщин, які можуть призвести до зниження адгезійної і когезійної міцності КМ та погіршення їх фізико-механічних властивостей.

Із аналізу мікроструктури поверхонь зламу можна зробити висновок, що наявність модифікатора 4,4–MDI впливає на адгезійні та когезійні властивості досліджуваних матеріалів. Отримані фрактограми поверхонь зламу КМ підтверджують достовірність результатів дослідження адгезійних та фізико-механічних властивостей епоксидно-поліефірних матриць.

3.6 Дослідження теплофізичних властивостей епоксидно-поліефірних композитів, модифікованих метилендіфенілдіізоціанатом

Дослідження теплостійкості (T) отриманих епоксидно-поліефірних КМ за різної концентрації модифікатора метилендіфенілдіізоціанату наведено на рис. 3.13 (крива 1). Виявлено зниження теплостійкості від $T = 352$ К до $T = 348 \dots 350$ К (як порівняти з епоксидно-поліефірною матрицею) при введенні модифікатора у кількості $q = 0,25 \dots 0,50$ мас.ч. Очевидно, що за такої концентрації 4,4–MDI наявні ізоціанатні групи модифікатора недостатньо взаємодіють із залишковими аміно-, гідрокси- та карбокси- групами двокомпонентного епоксидно-поліефірного зв'язувача, що підвищує показники теплофізичних властивостей. Надалі показники теплостійкості монотонно збільшувались при збільшенні концентрації модифікатора в досліджуваному діапазоні концентрацій ($q = 0,50 \dots 1,50$ мас.ч.). За концентрації $q = 1,50$ мас.ч. показники теплостійкості становили $T = 354$ К, що майже еквівалентно показникам немодифікованої матриці. При подальшому збільшенні концентрації модифікатора понад $q = 1,5$ мас.ч. встановлено монотонне

зниження показників теплостійкості до $T = 347 \text{ K}$ (за максимальної концентрації $q = 2,50$ мас.ч.). Це може бути результатом зменшення кількості хімічних зв'язків на одиницю об'єму полімеру між епоксидними та карбоксильними групами зв'язувача і функціональними групами ($-NCO$) модифікатора 4,4-MDI [149]. Отже, встановлено, що максимальними показниками теплостійкості (за Мартенсом) характеризуються КМ із вмістом метилендіфенілдіізоціанату у кількості $q = 0,50 \dots 1,50$ мас.ч.

Водночас, визначали лінійну усадку досліджуваних полімерних композитів [150]. Слід зазначити, що показники лінійної усадки (рис. 3.13, крива 2) змінювались асиметрично показникам теплостійкості на досліджуваному діапазоні. Визначено, що за концентрації модифікатора $q = 0,25 \dots 0,50$ мас.ч. показники лінійної усадки мінімальні ($\Delta l = 0,04 \dots 0,07 \%$). Значення Δl порівняно з матрицею ($\Delta l = 0,06 \%$) майже не змінилися. За концентрацій $q = 1,50$ мас.ч. та $q = 2,50$ мас.ч. показники лінійної усадки становили $\Delta l = 0,13 \%$ та $\Delta l = 0,17 \%$ відповідно (рис. 3.13, крива 2, табл. 1). Позаяк, концентрації зв'язувача і твердників не змінювались, вважали, що підвищення концентрації модифікатора призводить до збільшення лінійної усадки та зниження теплостійкості КМ. Це є наслідком надмірної кількості $-NCO$ в об'ємі зв'язувача, що збільшує рухливість полімерних ланцюгів та знижує жорсткість матеріалу.

За результатами експериментальних випробувань теплостійкості та лінійної усадки визначено, що оптимальними показниками зазначених властивостей характеризуються досліджувані зразки композитів за концентрації модифікатора 4,4-MDI: $q = 0,50$ мас.ч.

На наступному етапі досліджували термічний коефіцієнт лінійного розширення розроблених епокси-поліефірних матеріалів та їх температуру склування (T_c), які є важливими теплофізичними характеристиками при експлуатації полімерних виробів [109, 151]. T_c визначали за допомогою дилатометричних кривих, які ілюструють залежність відносної лінійної деформації від температури (рис. 3.14, табл. 3.4).

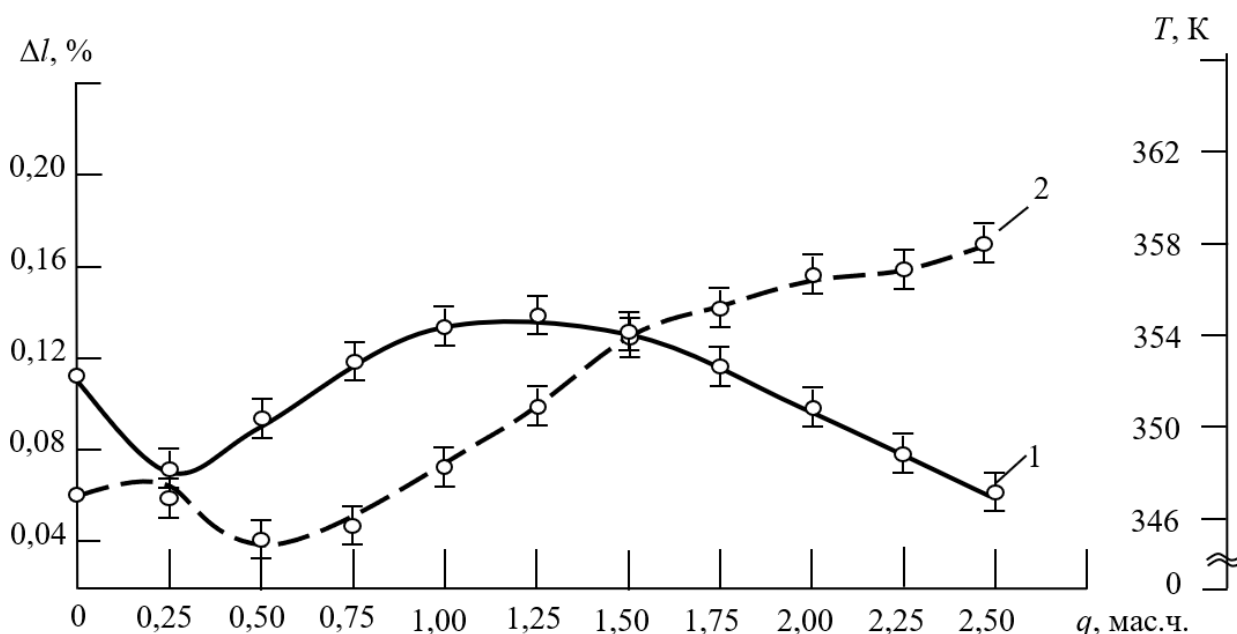


Рис. 3.13. Залежність теплофізичних властивостей епокси-поліефірних КМ від концентрації модифікатора 4,4-MDI: 1 – теплостійкість (за Мартенсом) (T); 2 – лінійна усадка (Δl), %.

Встановлено особливості теплового розширення досліджуваних зразків за концентрації модифікатора $q = 0,25 \dots 2,50$ мас.ч. в наступних температурних діапазонах: 1 – $\Delta T = 303 \dots 323$ К; 2 – $\Delta T = 303 \dots 373$ К; 3 – $\Delta T = 303 \dots 423$ К; 4 – $\Delta T = 303 \dots 473$ К (рис. 3.15, табл. 3.5). Для вихідної матриці отримали показники ТКЛР: $\Delta T = 303 \dots 323$ К – $\alpha = 1,7 \times 10^{-5}$ К $^{-1}$, $\Delta T = 303 \dots 373$ К – $\alpha = 2,2 \times 10^{-5}$ К $^{-1}$, $\Delta T = 303 \dots 423$ К – $\alpha = 3,8 \times 10^{-5}$ К $^{-1}$, $\Delta T = 303 \dots 473$ К – $\alpha = 8,9 \times 10^{-5}$ К $^{-1}$. Визначені значення характеризують матрицю, як таку, що має незначні показники ТКЛР [1]. Виявлено, що мінімальними значеннями ТКЛР в діапазоні $\Delta T = 303 \dots 323$ К характеризується КМ із концентрацією модифікатора $q = 2,50$ мас.ч. ($\alpha = 1,2 \times 10^{-5}$ К $^{-1}$). Аналогічно спостерігали зниження показників ТКЛР на досліджуваних діапазонах $\Delta T = 303 \dots 373$ К; $\Delta T = 303 \dots 423$ К та $\Delta T = 303 \dots 473$ К (табл. 3.5). Проте значення температури склування за цієї концентрації мінімальне і становить $T_c = 315$ К. Оскільки температура склування визначає верхній допустимий інтервал робочих температур, то

значення ТКЛР за цієї концентрації не враховували при визначенні мінімальних показників. При зниженні T_c теплофізичні властивості КМ погіршуються та, як наслідок, знижуються експлуатаційні характеристики виробів.

За концентрації модифікатора метилендіфенілдіізоціанату у кількості $q = 0,25 \dots 0,50$ мас.ч. спостерігали наступну динаміку показників ТКЛР: $\Delta T = 303 \dots 323$ К – $\alpha = 1,6 \dots 2,0 \times 10^{-5}$ К⁻¹, $\Delta T = 303 \dots 373$ К – $\alpha = 2,3 \dots 2,4 \times 10^{-5}$ К⁻¹, $\Delta T = 303 \dots 423$ К – $\alpha = 4,2 \dots 4,3 \times 10^{-5}$ К⁻¹, $\Delta T = 303 \dots 473$ К – $\alpha = 9,0 \dots 9,2 \times 10^{-5}$ К⁻¹. При збільшенні концентрації 4,4–MDI до $q = 1,50$ мас.ч. спостерігали підвищення показників ТКЛР на всіх досліджуваних температурних діапазонах: $\Delta T = 303 \dots 323$ К – $\alpha = 1,8 \times 10^{-5}$ К⁻¹, $\Delta T = 303 \dots 373$ К – $\alpha = 2,7 \times 10^{-5}$ К⁻¹, $\Delta T = 303 \dots 423$ К – $\alpha = 5,0 \times 10^{-5}$ К⁻¹, $\Delta T = 303 \dots 473$ К – $\alpha = 9,7 \times 10^{-5}$ К⁻¹. Аналіз значень температурного коефіцієнту лінійного розширення показує, що його залежність від температури нелінійна. Встановлено, що мінімальними значеннями характеризується епокси-поліефірний композит за концентрації модифікатора $q = 0,25 \dots 0,50$ мас.ч.

Надалі аналіз дилатометричних кривих дозволив визначити температуру склування досліджуваних КМ. Встановлено, що температура склування вихідної полімерної матриці становить $T_c = 318$ К. Для КМ із вмістом 4,4–MDI у кількості $q = 0,25$ мас.ч. спостерігали підвищення температури склування до $T_c = 321$ К (рис. 3.14, табл. 3.4). Збільшення кількості модифікатора до $q = 0,50$ мас.ч. забезпечує підвищення T_c КМ до $T_c = 323$ К. Виявлено, що при подальшому збільшенні концентрації метилендіфенілдіізоціанату у КМ до $q = 1,50$ мас.ч. забезпечується формування КМ, температура склування якого знижується до $T_c = 319$ К. Показники ТКЛР, як зазначено вище, також знижуються за даної концентрації добавки. Отже, КМ характеризується незначною кількістю фізико-хімічних зв'язків між двокомпонентним зв'язувачем та модифікатором у просторовій сітці полімеру та зниженим ступенем зшивання матриці.

Таблиця 3.4

Теплофізичні характеристики КМ за різної концентрації модифікатора 4,4-MDI

№	Вміст модифікатора, q , мас.ч.	Теплостійкість, T , К	Температура склування, T_c , К	Ділянка склування, ΔT , К	Усадка, Δl , %
1	—	352	318	310...355	0,06
2	0,25	348	321	310...355	0,07
3	0,50	350	323	309...342	0,04
4	1,50	354	319	305...333	0,13
5	2,50	347	315	305...333	0,17

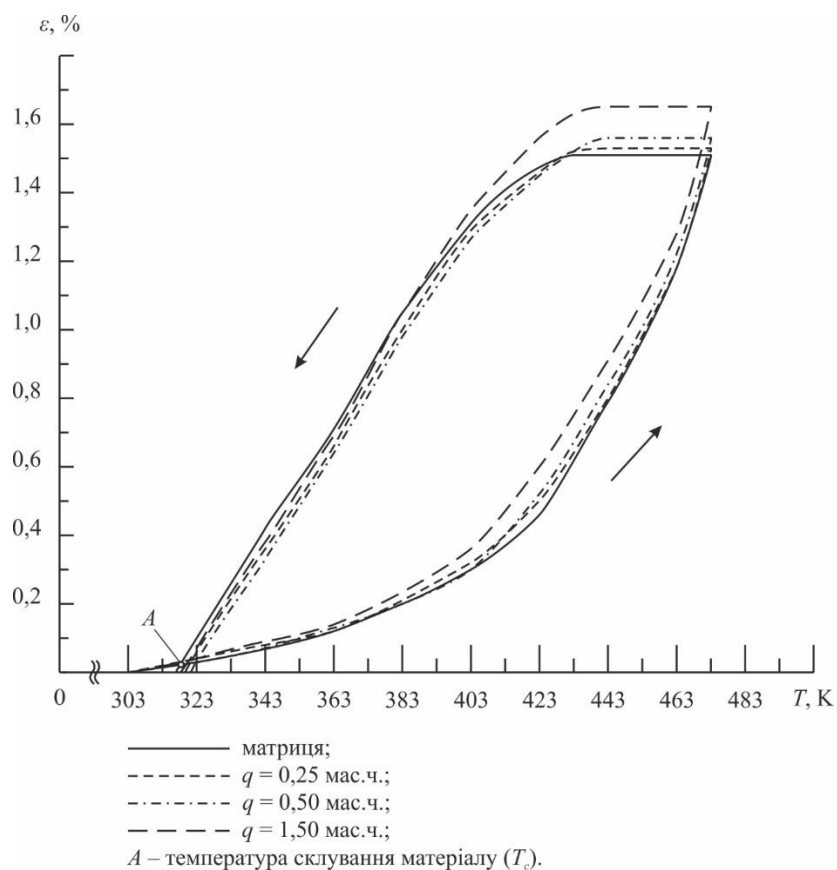


Рис. 3.14. Дилатометричні криві епокси-поліефірних КМ за різної концентрації модифікатора

Таблиця 3.5

Залежність термічного коефіцієнта лінійного розширення КМ від концентрації модифікатора при різних температурних діапазонах

Концентрація 4,4-MDI, q , мас.ч.	Термічний коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \times 10^{-5}, \text{K}^{-1}$			
	Температурні діапазони випробування $\Delta T, \text{K}$			
	303...323	303...373	303...423	303...473
0	1,7	2,2	3,8	8,9
0,25	2,0	2,4	4,2	9,0
0,5	1,6	2,3	4,3	9,2
1,5	1,8	2,7	5,0	9,7
2,5	1,2	2,1	4,5	8,8

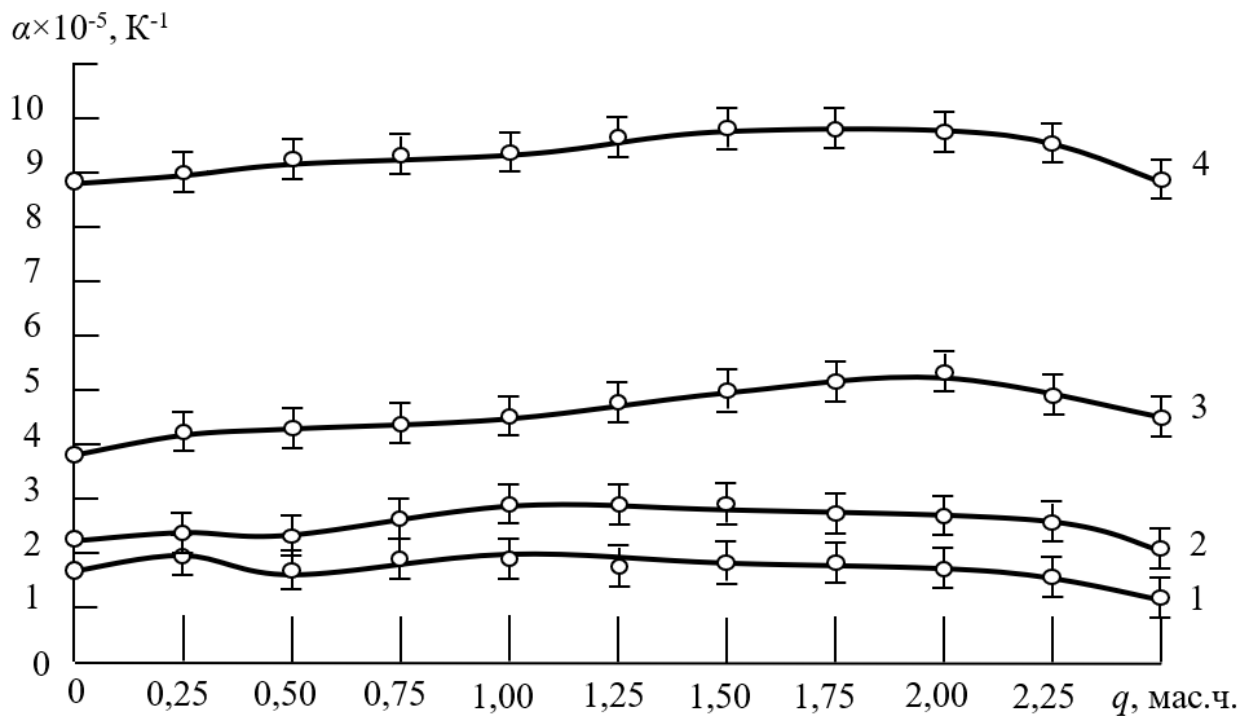


Рис. 3.15. Залежність термічного коефіцієнта лінійного розширення від концентрації модифікатора при різних температурних діапазонах: 1 – $\Delta T = (303...323) \text{ K}$; 2 – $\Delta T = (303...373) \text{ K}$; 3 – $\Delta T = (303...423) \text{ K}$; 4 – $\Delta T = (303...473) \text{ K}$.

Враховуючи, у комплексі, результати досліджень теплостійкості, лінійної усадки, термічного коефіцієнту лінійного розширення та температури склування слід зазначити наступне. Отримані результати дослідження дилатометричних кривих узгоджуються з показниками ТКЛР та мають

оптимальні значення за концентрації модифікатора $q = 0,25 \dots 0,50$ мас.ч. Динаміка показників лінійної усадки та теплостійкості (за Мартенсом) аналогічна показникам ТКЛР та температури склування. Отже, оптимальна концентрація 4,4–MDI для досліджуваних епокси-поліефірних композитів становить $q = 0,25 \dots 0,50$ мас.ч. Слід зазначити, що отримані результати дослідження теплофізичних властивостей корелюють з попередньо проведеними випробуваннями адгезійних та фізико-механічних властивостей КМ.

3.7 Висновки

На основі наведених результатів дослідження епокси-поліефірних композитів, які представлені у підрозділах 3.1-3.6, можна констатувати, що використання поліефірного компоненту у епоксидному зв'язувачі у поєднанні з модифікатором метилендіфенілдіізоціанат при формуванні композитів є досить ефективним. При цьому забезпечується підвищення не тільки адгезійних властивостей, але й водночас поліпшення фізико-механічних та теплофізичних властивостей композитних матеріалів і покриттів на їх основі.

3.7.1. Встановлено, що максимальними показниками адгезійних властивостей характеризується матеріал при введенні $q = 1,5$ мас.ч. твердника Butanox-M50 ($\sigma_a = 45,9$ МПа). Відповідно результатів експериментальних досліджень встановлено, що максимальні показники фізико-механічних властивостей серед досліджуваних матеріалів отримали при формуванні матриці на основі поліефірної смоли ENYDYNE H 68372 TAE (100 мас.ч.), зшитої твердником Butanox-M50 ($q = 1,5$ мас.ч.). Така матриця відзначається наступними властивостями: руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{3z} = 29,4$ МПа, модуль пружності при згинанні – $E = 3,8$ ГПа, ударна в'язкість – $W = 4,4$ кДж/м². Експериментально встановлено недоцільність збільшення концентрації ініціатора понад $q = 2,0$ мас.ч., позаяк у цьому випадку спостерігали неконтрольований саморозігрів композиції, який призводить до

пришвидшення процесу полімеризації та формування матеріалу зі значними залишковими напруженнями.

3.7.2. На основі результатів експериментальних досліджень доведено, що додавання поліефірної смоли ENYDYNE H 68372 TAE до епоксидного олігомеру ЕД-20 суттєво впливає на показники адгезійної міцності при відриві композиту та залишкові напруження. Встановлено, що оптимальний вміст поліефірної смоли становить $q = 80$ мас.ч. на $q = 100$ мас.ч. епоксидного олігомеру. Розроблений матеріал відзначається наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві – $\sigma_a = 45,3 \dots 47,0$ МПа, залишкові напруження – $\sigma_z = 2,7 \dots 3,4$ МПа.

3.7.3. Відповідно до результатів експериментальних досліджень встановлено, що максимальні показники фізико-механічних властивостей серед досліджуваних матриць отримано при введенні $q = 10$ мас.ч. поліефірного зв'язувача ENYDYNE H 68372 TAE до $q = 100$ мас.ч. епоксидного олігомеру ЕД-20. Розроблена матриця відзначається наступними показниками фізико-механічних властивостей: руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{зг} = 48,0$ МПа, модуль пружності при згинанні – $E = 3,3$ ГПа, ударна в'язкість – $W = 5,9$ кДж/м². Отримані значення є вищими від властивостей епоксидної матриці в 1,2 рази. Проаналізовано фрактограми зламу композитних матеріалів за різного вмісту поліефірної смоли у епоксидному олігомері. Встановлено, що лінії сколювання досліджуваних матеріалів мають розгалужений сітчастий характер, що свідчить про незначні напруження у композитах. Доведено, що напружений стан матеріалів та характер ліній сколювання корелює із показниками фізико-механічних властивостей. Водночас при аналізі світлин зламу композитів не спостерігали яскраво вираженої гетерогенності композиції, що опосередковано вказує на доцільність суміщення епоксидного та поліефірного компонентів для формування полімерної матриці, яку слід використовувати при відновленні засобів морського та річкового транспорту.

3.7.4. Досліджено теплофізичні властивості епоксидної матриці за різної концентрації поліефірної смоли. Встановлено, що максимальними показниками теплофізичних властивостей характеризується епоксидна матриця, що містить поліефірну смолу ENYDYNE H 68372 TAE у кількості – $q = 10$ мас.ч. При цьому: введення поліефірної смоли в епоксидний зв'язувач при незначних концентраціях ($q = 10$ мас.ч.) приводить до підвищення теплостійкості матриці від $T = 341$ К до $T = 352$ К та зниження лінійної усадки композиту від $\Delta l = 0,31$ % до $\Delta l = 0,06$ %; значення показників термічного коефіцієнту лінійного розширення на всіх досліджуваних температурних діапазонах знижуються порівняно з показниками ТКЛР епоксидної матриці. За концентрації поліефіру $q = 10$ мас.ч. отримали мінімальні значення показників ТКЛР на відповідних діапазонах: $\Delta T = 303 \dots 323$ К – $\alpha = 1,7 \times 10^{-5}$ К⁻¹; $\Delta T = 303 \dots 373$ К – $\alpha = 2,2 \times 10^{-5}$ К⁻¹; $\Delta T = 303 \dots 423$ К – $\alpha = 3,8 \times 10^{-5}$ К⁻¹; $\Delta T = 303 \dots 473$ К – $\alpha = 8,9 \times 10^{-5}$ К⁻¹. Встановлено, що температура склування T_c розробленого матеріалу підвищується від $T_c = 311$ К до $T_c = 318$ К, що зумовлено збільшенням ступеня зшивання матриці. Отримані результати дослідження теплофізичних властивостей композитних матеріалів корелюють з дослідженнями адгезійних та фізико-механічних характеристик. Це підтверджує доцільність використання полімерних виробів на основі розроблених КМ для відновлення деталей транспорту.

3.7.5. Досліджено адгезійні та фізико-механічні властивості епокси-поліефірної матриці за вмісту модифікатора 4,4–MDI. Встановлено, що для формування полімерного матеріалу з поліпшеними адгезійними властивостями слід використовувати матрицю наступного складу: епоксидний олігомер марки ЕД-20 (100 мас.ч.), поліефірна смола марки ENYDYNE H 68372 TAE (80 мас.ч.), твердник ПЕПА (10 мас.ч.), твердник Butanox-M50 (1,5 мас.ч.), модифікатор 4,4–MDI (0,25 мас.ч.). Введення модифікатора у зв'язувач за такого вмісту у поєднанні із заданою концентрацією поліефіру дозволяє отримати матеріал, що характеризується підвищенням адгезійної міцності при відриві з $\sigma_a = 47,0$ МПа (для епокси-поліефірної матриці) до $\sigma_a = 55,0$ МПа, залишкових напружень – з $\sigma_3 = 3,4$ МПа до $\sigma_3 = 4,1$ МПа. Доведено, що для формування композитного

матеріалу з поліпшеними фізико-механічними властивостями слід використовувати матрицю наступного складу: епоксидний олігомер марки ЕД-20 (100 мас.ч.), поліефірна смола марки ENYDYNE Н 68372 ТАЕ (10 мас.ч.), твердник ПЕПА (10 мас.ч.), твердник Butanox-M50 (1,5 мас.ч.), модифікатор 4,4-MDI (0,25 мас.ч.). Введення модифікатора у зв'язувач за такого вмісту дозволяє отримати матеріал, що характеризується підвищенням показників модуля пружності при згинанні від $E = 3,3$ ГПа (для епокси-поліефірної матриці) до $E = 3,4$ ГПа і руйнівних напружень при згинанні від $\sigma_{32} = 48,0$ МПа до $\sigma_{32} = 50,0$ МПа. При цьому, показники ударної в'язкості не змінилися та становили $W = 5,9$ кДж/м².

3.7.6. Досліджено теплофізичні властивості епокси-поліефірних композитних матеріалів за різної концентрації модифікатора метилендіфенілдіізоціанату. Визначено концентрацію модифікатора, за якої отримані оптимальні показники теплофізичних властивостей. А саме: введення модифікатора у двокомпонентний зв'язувач у кількості $q = 0,25 \dots 0,50$ мас.ч. приводить до зниження лінійної усадки досліджуваних матеріалів від $\Delta l = 0,06$ % до $\Delta l = 0,04 \dots 0,07$ % та підвищення теплостійкості від $T = 352$ К до $T = 354$ К (порівняно з матрицею) за концентрації $q = 1,50$ мас.ч.; значення показників термічного коефіцієнту лінійного розширення знижуються, порівняно з показниками ТКЛР вихідної матриці, на всіх досліджуваних діапазонах; мінімальні значення показників ТКЛР отримали за концентрації модифікатора у кількості $q = 0,25 \dots 0,50$ мас.ч.: $\Delta T = 303 \dots 323$ К – $\alpha = 1,6 \dots 2,0 \times 10^{-5}$ К⁻¹, $\Delta T = 303 \dots 373$ К – $\alpha = 2,3 \dots 2,4 \times 10^{-5}$ К⁻¹, $\Delta T = 303 \dots 423$ К – $\alpha = 4,2 \dots 4,3 \times 10^{-5}$ К⁻¹, $\Delta T = 303 \dots 473$ К – $\alpha = 9,0 \dots 9,2 \times 10^{-5}$ К⁻¹; встановлено, що температура склування розроблених композитних матеріалів підвищується від $T_c = 318$ К до $T_c = 321 \dots 323$ К за даної концентрації 4,4-MDI. Це зумовлено збільшенням фізико-хімічних зв'язків між двокомпонентним зв'язувачем та модифікатором у просторовій сітці полімеру та підвищенням ступеня зшивання модифікованої матриці порівняно з вихідною.

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ УЛЬТРАФІОЛЕТОВОГО ОПРОМІНЕННЯ ТА ДИСПЕРСНИХ НАПОВНЮВАЧІВ РІЗНОЇ ПРИРОДИ НА ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИ-ПОЛІЕФІРНИХ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ

4.1 Оптимізація технологічних регламентів обробки ультрафіолетовим опроміненням композитних матеріалів

Відомо, що обробка матеріалів ультрафіолетовим випромінюванням базується на хімії вільних радикалів [152]. Позаяк, поверхневі вільні радикали утворюються шляхом фотодеструкції поверхні ультрафіолетовим опроміненням (поверхнева активація). Ці процеси відбуваються на поверхні матеріалу і впливають тільки на декілька верхніх молекулярних шарів (близько 10^{-8} м). При ультрафіолетовому опроміненні, електронно-збуджені атоми і УФ-світло атакують поверхню композиції і руйнують зв'язки С–С і С–Н, залишаючи радикали на поверхні [152]. Як тільки у цьому середовищі створюються вільні радикали, вони можуть реагувати тільки з іншими радикалами а, отже, є дуже стійкими. Якщо в полімерній ланцюзі є будь-яка гнучкість, або якщо радикал може мігрувати по ланцюжку, може бути рекомбінація, ненасиченість, розгалуження або зшивання вільних радикалів. Відповідно, це може поліпшити термостійкість і когезійну міцність поверхні матеріалу. Проте, після введення твердників в композицію відбувається переміщення вільних радикалів в об'єм зв'язувача. Поверхневі вільні радикали можуть взаємодіяти один з одним та проникати в об'єм матеріалу, тобто наявний «пост-ефект», який був описаний в роботах [153, 154]. Тому вважали, що в епоксидно-поліефірному зв'язувачі зшивання композиції після обробки УФО пов'язане з утворенням вільних радикалів і виникненням «пост-ефекту» в об'ємі зв'язувача.

На стадії формування композицій, для кращої міжфазової взаємодії компонентів, проводили фізичну модифікацію епокси-поліефірного зв'язувача з використанням ультрафіолетового опромінення (до введення наповнювачів та твердників). Для встановлення оптимальних режимів процесу ультрафіолетової обробки було проведено дослідження фізико-механічних властивостей композитних матеріалів. На першому етапі експериментальних випробувань встановлено вплив УФО на КМ, модифіковані з використанням бактерицидної лампи ДРБ-8-1. Довжина хвилі ультрафіолетових променів становить 254 нм. Тривалість опромінення композицій (без твердників) змінювали у межах $\tau_0 = 5 \dots 30$ хв. Визначено, що за тривалості опромінення $\tau_0 = 5$ хв показники руйнівних напружень при згинанні знижуються від $\sigma_{32} = 50,0$ МПа (для матриці модифікованої 4,4-MDI) до $\sigma_{32} = 47,5$ МПа, показники модуля пружності не змінюються ($E = 3,4$ ГПа), а ударна в'язкість підвищується від $W = 5,9$ кДж/м² до $W = 7,8$ кДж/м² (рис. 4.2, криві 1–3). Зазначимо, що за такої тривалості УФО показники теплостійкості підвищились від $T = 348$ К до $T = 352$ К (рис. 4.2, крива 4). При збільшенні часу обробки до $\tau_0 = 10$ хв досліджувані властивості (руйнівні напруження при згинанні, модуль пружності та теплостійкість) не змінюються (рис. 4.2, криві 1, 2, 4). Встановлено лише підвищення показників ударної в'язкості на $\Delta W = 1,6$ кДж/м². Подальше збільшення тривалості УФО композицій до $\tau = 20$ хв забезпечує підвищення показників фізико-механічних властивостей. Показники руйнівних напружень підвищуються від $\sigma_{32} = 47,5$ МПа до $\sigma_{32} = 62,0$ МПа, модуля пружності – від $E = 3,4$ ГПа до $E = 3,5$ ГПа та ударної в'язкості до $W = 11,8$ кДж/м². Слід зазначити, що теплостійкість таких матеріалів знижується до $T = 350$ К. При збільшенні тривалості УФО до $\tau_0 = 30$ хв спостерігали зниження показників фізико-механічних властивостей КМ: руйнівних напружень – $\sigma_{32} = 55,0$ МПа, модуля пружності – $E = 3,5$ ГПа та ударної в'язкості – $W = 10,9$ кДж/м². Водночас, показники теплостійкості (за Мартенсом) зростають до $T = 354$ К (результати

знаходяться в межах похибки експерименту). Зниження показників фізико-механічних властивостей при $\tau_0 = 30$ хв можна пояснити ефектом деградації епокси-поліефірного зв'язувача внаслідок збільшення тривалості УФ-опромінення [155].

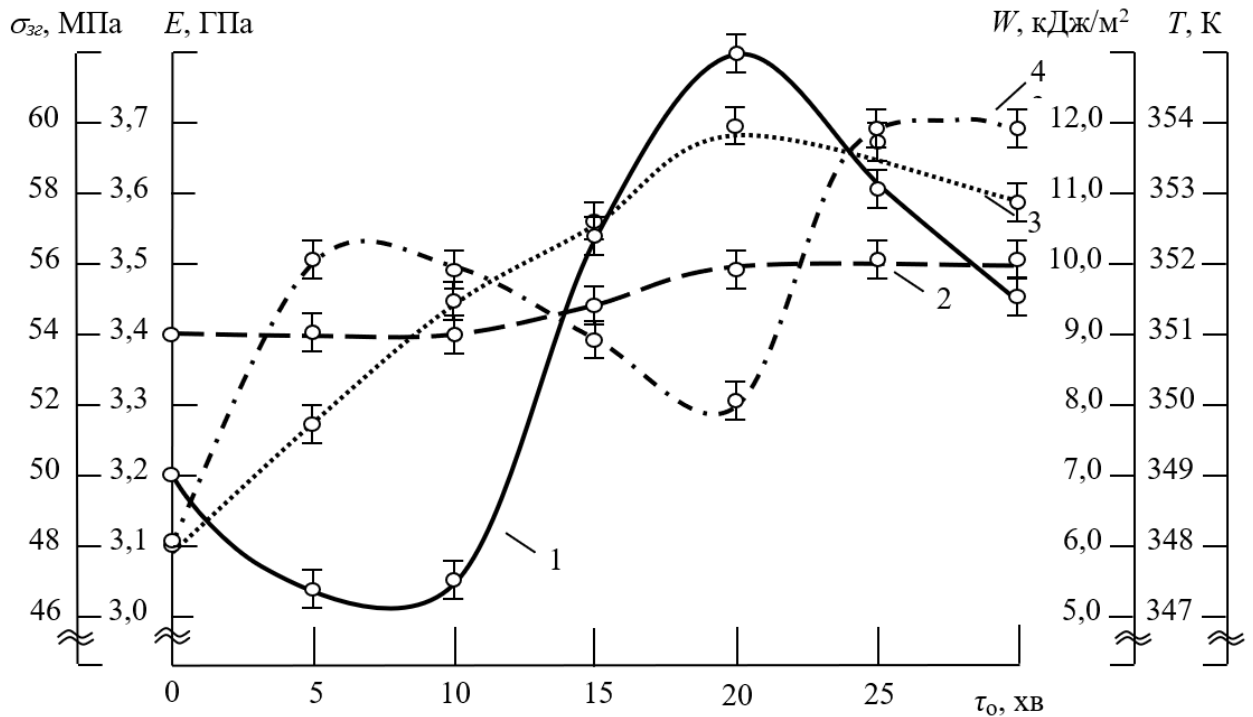


Рис. 4.2. Вплив тривалості УФО на фізико-механічні властивості та теплостійкість матриці модифікованої 4,4-MDI (254 нм): 1 – руйнівні напруження при згинанні (σ_{32}); 2 – модуль пружності при згинанні (E); 3 – ударна в'язкість (W); 4 – теплостійкість (T).

На рис. 4.3 наведено результати дослідження впливу ультрафіолетового опромінення (з довжиною хвилі опромінення 365 нм) на досліджувані властивості. Тривалість опромінення залишалась незмінною: $\tau_0 = 5 \dots 30$ хв. Експериментально встановлено, що показники фізико-механічних властивостей та теплостійкості підвищуються при тривалості УФО $\tau_0 = 5$ хв: Показники руйнівних напружень підвищуються від $\sigma_{32} = 50,0$ МПа (для матриці модифікованої 4,4-MDI) до $\sigma_{32} = 57,0$ МПа, показники модуля пружності – від $E = 3,4$ ГПа до $E = 3,7$ ГПа, а ударна в'язкість – від $W = 5,9$ кДж/м² до $W = 8,9$ кДж/м² (рис. 4.3, криві 1–3). При цьому

теплостійкість підвищується від $T = 348$ К до $T = 354$ К. При збільшенні тривалості УФО до $\tau_0 = 10$ хв спостерігали незначне зниження показників модуля пружності та ударної в'язкості: $E = 3,5$ ГПа, $W = 8,2$ кДж/м². Слід зазначити, що показники руйнівних напружень при згинанні підвищились на $\Delta\sigma_{32} = 2,1$ МПа, а теплостійкість не змінилася (рис. 4.3, крива 4). При подальшому збільшенні тривалості УФО до $\tau_0 = 20...30$ хв констатовано зниження пружних властивостей та стійкості досліджуваних матеріалів до ударних навантажень, позаяк, модуль пружності при згинанні знизився до $E = 3,2$ ГПа, а ударна в'язкість знизилась до $W = 7,5...7,7$ кДж/м². Показники руйнівних напружень при згинанні та теплостійкості за Мартенсом за такої тривалості обробки змінювалися в межах похибки експерименту ($\sigma_{32} = 57,0...58,0$ МПа, $T = 352...354$ К) (рис. 4.3, криві 1,4).

При аналізі результатів експериментальних досліджень визначено, що при УФО з довжиною хвилі випромінювання 254 нм максимальними показниками фізико-механічних властивостей характеризується матеріал за тривалості обробки $\tau = 20$ хв: руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{32} = 62,0$ МПа, модуль пружності – $E = 3,5$ ГПа, ударна в'язкість – $W = 11,8$ кДж/м². Встановлено, що теплостійкість матеріалів знижується до $T = 350$ К. Водночас, при УФО з довжиною хвилі опромінення 365 нм максимальними показниками характеризується матеріал за тривалості обробки $\tau_0 = 5$ хв. Отримано наступні значення досліджуваних властивостей: руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{32} = 57,0$ МПа, модуль пружності – $E = 3,7$ ГПа, ударна в'язкість – $W = 8,9$ кДж/м² і теплостійкість (за Мартенсом) становить $T = 354$ К. Таким чином визначено, що з практичної і економічної точки зору доцільно модифікувати матрицю УФО з довжиною хвилі опромінення 365 нм за тривалості обробки $\tau_0 = 5$ хв.

Отримані результати експериментальних досліджень можна пояснити перебігом фізико-хімічних процесів в епоксидно-поліефірних композиціях при УФО та утворенням додаткових зв'язків модифікатора 4,4-MDI зі зв'язувачем.

Відомо, що високореакційні групи модифікатора (ОН/НСО) можуть реагувати з карбоксильними та гідроксильними групами епоксидного зв'язувача [147].

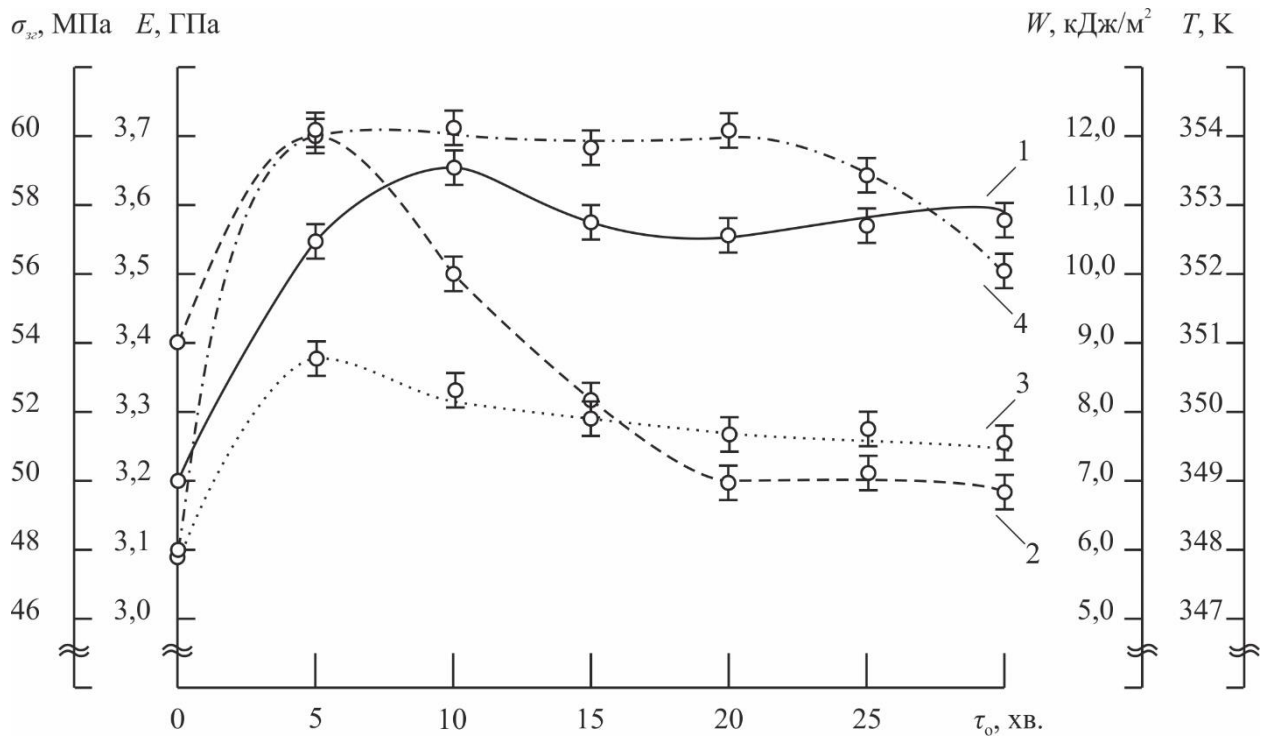


Рис. 4.3. Вплив тривалості УФО на фізико-механічні властивості та теплостійкість матриці модифікованої 4,4-MDI (365 нм): 1 – руйнівні напруження при згинанні ($\sigma_{\text{зг}}$); 2 – модуль пружності при згинанні (E); 3 – ударна в'язкість (W); 4 – теплостійкість (T)

За допомогою оптичної мікроскопії можна якісно дослідити поверхні зламу композитних матеріалів. Тому, на наступному етапі експериментальних досліджень проаналізовано світлини поверхонь зламу КМ. На рис. 4.4 наведено поверхні зламу матеріалів, які піддавались впливу ультрафіолетового опромінення з довжиною хвилі 254 нм за тривалості $\tau_0 = 0 \dots 30$ хв. Якісний аналіз світлин дозволив підтвердити зниження руйнівних напружень при згинанні за тривалості УФО $\tau_0 = 10$ хв (рис. 4.4, б). Поверхня таких матеріалів характеризується майже прямими лініями зламу та присутністю концентраторів напружень, що і призводить до зниження

властивостей. Результати аналізу поверхонь зламу зразків за тривалості УФО $\tau_0 = 20 \dots 30$ хв цілком корелюють із отриманими значеннями фізико-механічних властивостей. Із рис. 4.4, в,г слідує, що такі матеріали характеризуються в'язкою поверхнею зламу та наявністю хаотичних ліній сколювання. Це вказує на підвищення когезійних зв'язків матеріалів після опромінення ультрафіолетом за заданої тривалості обробки.

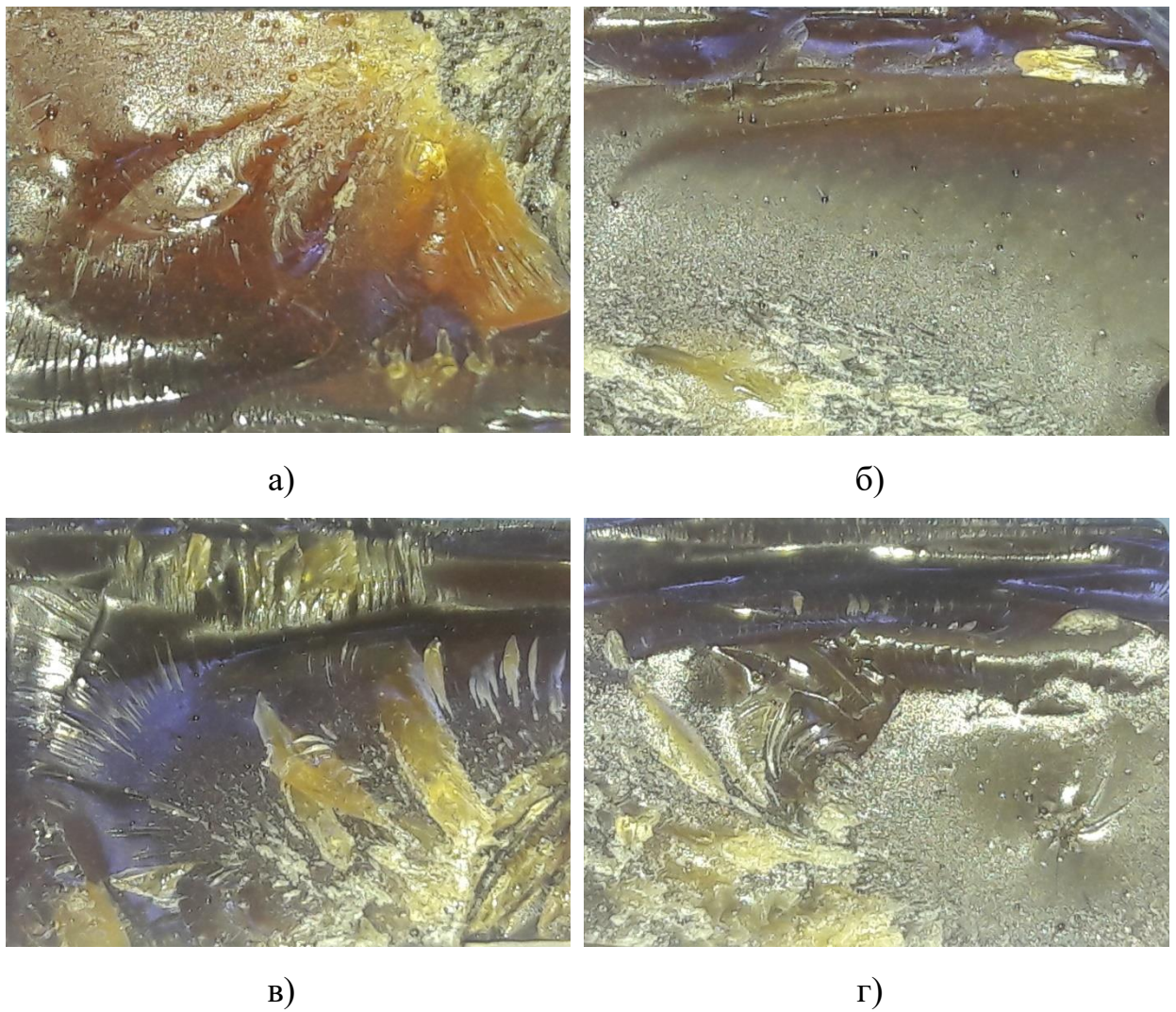


Рис. 4.4. Характерні поверхні зламу епоксидно-поліефірних матеріалів після УФО (254 нм) за різної тривалості обробки: а) матриця (контрольний зразок) – $\tau_0 = 0$ хв; б) $\tau_0 = 10$ хв; в) $\tau_0 = 20$ хв; г) $\tau_0 = 30$ хв.

На рис. 4.5 наведено поверхні зламу епоксидно-поліефірних матеріалів, після УФО протягом $\tau_0 = 0 \dots 30$ хв з довжиною хвилі випромінювання 365 нм.

За тривалості обробки $\tau_0 = 5 \dots 10$ хв виявлено більш хаотичну сітку зламу поверхні (порівняно з матрицею, рис 4.4, а). Це підтверджує залежність когезійних властивостей від тривалості ультрафіолетового опромінення. Позаяк, при підвищенні показників фізико-механічних властивостей спостерігається різнонаправлене поширення тріщин при зламі матеріалу, що характеризує такий матеріал, як менш крихкий. Встановлено зниження хаотичного поширення ліній зламу внаслідок підвищення тривалості УФО $\tau_0 = 20 \dots 30$ хв (рис. 4.5, в,г). Поверхні зламу таких матеріалів мали гладку структуру, і руйнування зразків відбувалось в одній площині.

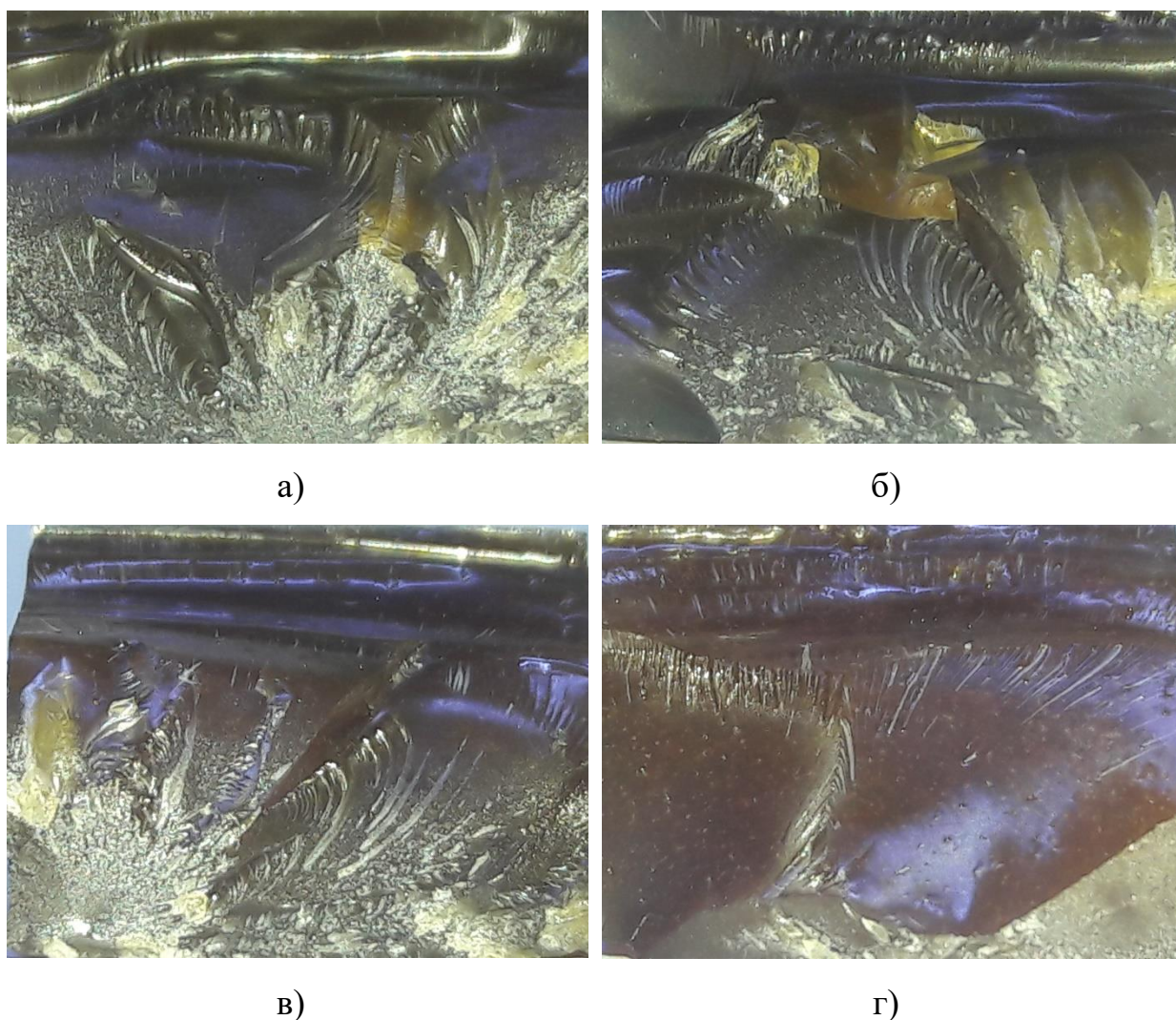


Рис. 4.5. Характерні поверхні зламу епоксидно-поліефірних матеріалів після УФО (365 нм) за різної тривалості обробки: а) $\tau_0 = 5$ хв; б) $\tau_0 = 10$ хв; в) $\tau_0 = 20$ хв; г) $\tau_0 = 30$ хв.

Слід зазначити, що визначені на першому етапі оптимальні умови УФО ($\tau_0 = 20$ хв, 254 нм; $\tau_0 = 5$ хв, 365 нм) в повній мірі корелюють з результатами якісного аналізу поверхонь зламу досліджених зразків.

4.2 Дослідження морфології та активності поверхні дисперсних добавок для формування полімеркомпозитних матеріалів

На першому етапі встановлення впливу дисперсних та дрібнодисперсних наповнювачів на властивості епокси-поліефірних КМ проведено безпосередньо комплексні дослідження наповнювачів.

Для дослідження було відібрано чотири порошкоподібні матеріали різної природи та дисперсності: слюда-мусковіт ($\text{KAl}_2[(\text{OH}, \text{F})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$), гексагональний нітрид бору (h-BN), оксид міді (CuO) та дисульфід вольфраму (WS_2). Критерієм відбору порошків є їх антифрикційні властивості, оскільки в майбутньому заплановано їх використовувати як наповнювачі для формування епокси-поліефірних композитів з поліпшеними трибологічними характеристиками.

Мусковіти відносять до мінералів, кристали яких мають пластинчасту будову. Хімічний склад мінералів слюди змінюється. З іншого боку, морфологічні та фізичні властивості схожі на різні мінерали. Згідно з їхнім хімічним складом, ці мінерали в основному складаються з алюмосилікатів із наявністю лугів та гідроксидів. Основною характеристикою мінералів слюди є стратифікована та складна псевдо-гексагональна структура кристалів. Згідно із зазначеним, мінерали слюди характеризуються специфічними фізико-хімічними, мінералогічними та механічними властивостями [156]. Гексагональна модифікація нітриду бору має подібну кристалічну структуру до графіту (тому відома як білий графіт). Ця кристалічна структура забезпечує покращені змащувальні властивості, високу теплопровідність, електричну міцність та низьку діелектричну сталу [157]. У кожному шарі атоми Бору та Нітрогену пов'язані сильними ковалентними зв'язками, тоді як шари

утримуються разом слабкими ван-дер-ваальсовими силами [158]. Порошок Купрум (II) оксиду широко застосовується у різних галузях промисловості, зокрема, як антифрикційний наповнювач для полімерних матеріалів. Завдяки своїм властивостям поліпшує стійкість композиту до корозії та підвищує фізико-механічні і теплофізичні властивості [159]. Дисульфід вольфраму, як і гексагональний нітрид бору, має графітоподібну гексагональну структуру, а тому впливає на трибологічні властивості композитних матеріалів. Хімічно WS_2 характеризується високою стабільністю, не розчиняється у сильних кислотах і лугах, воді, мастилі, ацетоні. WS_2 не викликає корозії металів [160].

На наступному етапі визначено питому площу поверхні та істинну густину вищезазначених дисперсних наповнювачів. При аналізі технологічних властивостей порошкоподібних матеріалів встановлено, що величина питомої площі поверхні часток має визначальне значення [161]. Результати дослідження питомої площі поверхні та істинної густини досліджуваних зразків наповнювачів наведено в табл. 4.1. Відомо, що питома площа поверхні значно залежить від дисперсності наповнювача [156]. Тому було використано наповнювачі з різними розмірами їх часток. Розміри часток порошоків та їх молекулярні маси взято згідно з технічною інформацією.

Встановлено, що отримані показники істинної густини зазначених порошкоподібних матеріалів корелюють з аналогічними дослідженнями, зазначеними в роботах [156, 162–164]. Точність визначення даної характеристики наповнювача безпосередньо впливає на достовірність результатів дослідження питомої площі поверхні. Оскільки, істинна густина є одним із параметрів, який використовують в розрахунковій формулі при визначенні питомої площі поверхні [165].

S_w досліджуваних порошоків визначали методом повітропроникності шару. Методи проникності базуються на вивченні фільтраційних процесів в пористому матеріалі. Фільтруючим середовищем є шар порошку з відомим ступенем ущільнення. Для слюди-мусковіт за розміру часток $d = 20...40$ мкм отримали значення питомої площі поверхні $S_{w1} = 0,89$ м²/г.

Таблиця 4.1

Характеристики наповнювачів

Характеристики	$KAl_2[(OH,F)_2AlSi_3O_{10}]$	h-BN	CuO	WS ₂
Істинна густина, кг/м ³	3000	2600	6000	7500
Молекулярна маса, г/моль	–	24,82	79,55	247,97
Розмір часток, мкм	20...40	8...10	8...10	8...10
Питома площа поверхні, м ² /г	0,89	1,17	0,19	0,12

Слід відмітити, що прилад Товарова дозволяє визначити лише зовнішню питому поверхню порошоків [166]. На противагу нашим результатам дослідження, у роботі [156] визначали повну питому площу поверхні методом розроблений Брунером, Емметом та Теллером, в якому використовується адсорбція та конденсація азоту в порах при температурі рідкого азоту. За середнього діаметру часток слюди $d = 32,59$ мкм отримали значення $S_w = 0,47$ м²/г. Але, при цьому використовували різні методи визначення питомої площі поверхні. Ця відмінність є важливою, тому що, значення визначене у дослідженні, залежить від метода та використаних умов експерименту. Тому, необхідно проводити дослідження питомої площі поверхні наповнювачів для кожного окремого експерименту.

Відповідно, для h-BN, CuO та WS₂ отримали наступні показники питомої площі поверхні: $S_{w2} = 1,17$ м²/г, $S_{w3} = 0,19$ м²/г, $S_{w4} = 0,12$ м²/г. В результаті експериментальних досліджень встановлено, що за однакової дисперсності порошоків h-BN, CuO та WS₂ матеріал оксиду міді відрізняється низькою питомою площею поверхні ($S_{w3} = 0,19$ м²/г). Відповідно, значення питомої площі поверхні порошку гексагонального нітриду бору значно зростає (до $S_{w2} = 1,17$ м²/г), порівняно з матеріалом CuO. Ці результати показують, що матеріал h-BN характеризується найбільшою кількістю молекул поверхневого шару. Це свідчить про те, що на поверхні часток

матеріалу є більше активних груп, які можуть взаємодіяти з хімічними зв'язками полімерного зв'язувача.

Для дослідження хімічних зв'язків на поверхні часток порошкоподібних матеріалів використовували ІЧ-спектральний аналіз. Груповий частотний підхід є ефективним для структурного аналізу [158]. За частотами та інтенсивністю спектральних смуг можливо визначити, які хімічні групи наявні в молекулі, як вони пов'язані з іншими групами і можливо встановити структуру досліджуваної молекули.

На рис. 4.6 показано ІЧ-спектр типовий для зразка слюди-мусковіт. Кожна смуга поглинання, визначена в роботі, відповідає специфічним вібраціям молекулярних одиниць у кристалі мусковіту [167, 168]. Смуга поглинання при $\nu = 500 \text{ см}^{-1}$ характерна для деформаційних коливань Si–O. Також, встановлено наявність смуги поглинання при $\nu = 646 \text{ см}^{-1}$, яка відповідає деформаційним коливанням групи Si–O–Si. Інтенсивні смуги поглинання при $\nu = 1065 \text{ см}^{-1}$ відповідають валентним та деформаційним коливанням SiO₄, які впливають на заміщення катіонів Si⁴⁺ на Al³⁺ у тетраедричних ділянках [AlSi₃O₁₀]. Виявлені смуги поглинання при $\nu = 2353 \text{ см}^{-1}$ характерні для валентних коливань C=O. Слабо виражені смуги поглинання при частотах $\nu = 2853 \text{ см}^{-1}$ і $\nu = 2922 \text{ см}^{-1}$ характерні для структурних -CH₂- асиметричних та симетричних валентних коливань відповідно. Смуга поглинання $\nu = 3645 \text{ см}^{-1}$ відповідає валентним коливань O–H груп. Відомо, що частота коливання O–H залежить не лише від міцності O–H зв'язку та приведеної маси вібраційної системи, а й від маси та валентності катіонів, які пов'язані з O–H групами в диоктаедричних слюдах [114]. Тому цю смугу ($\nu = 3645 \text{ см}^{-1}$) відносять до O–H груп, які пов'язані з катіонами Al³⁺ в октаедричних шарах. В табл. 4.2 наведено характеристичні смуги поглинання KAl₂[(OH,F)₂AlSi₃O₁₀] та параметри інтенсивності смуг поглинання (T_p , %) і відносної величини площі піку (S_p , %).

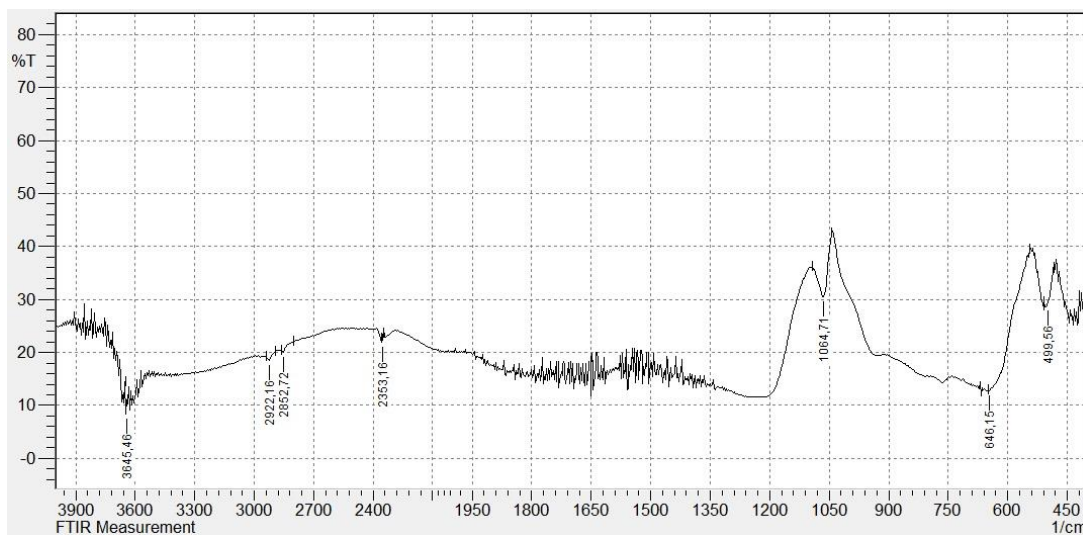


Рис. 4.6. ІЧ-спектр слюди-мусковіт

Таблиця 4.2

Спектральні характеристики слюди-мусковіт

Характеристики смуги	ІЧ-спектри		
	ν , cm^{-1}	$T_{\text{п}}$, %	$S_{\text{п}}$, %
Si–O деформаційні коливання	500	28,8	12,8
Si–O–Si деформаційні коливання	646	12,9	66,7
SiO ₄ валентні та деформаційні коливання	1065	30,5	22,3
C=O валентні коливання молекули CO ₂	2353	21,9	7,5
-CH ₂ - асиметричні валентні коливання	2853	20,0	41,5
-CH ₂ - симетричні валентні коливання	2922	18,6	34,5
O–H валентні коливання	3645	8,3	11,4

На наступному етапі досліджували активність поверхні порошку нітриду бору методом ІЧ-спектрального аналізу. Спектральні характеристики h-BN наведені в табл. 4.3. Визначені параметри спектру корелюють з

дослідженнями авторів [169, 170]. Виявлено смугу поглинання $\nu = 814 \text{ cm}^{-1}$ характерні для деформаційних коливань В-N-В (рис. 4.7). Встановлено смуги поглинання при $\nu = 918 \text{ cm}^{-1}$, що пов'язано з наявністю фази e-BN разом з h-BN. Цікавими є незначні смуги поглинання, які спостерігали в досліджуваному діапазоні при $\nu = 1123 \text{ cm}^{-1}$ та $\nu = 1269 \text{ cm}^{-1}$. Ці піки характеризують вміст фази гексагонального нітриду бору типу вюртциту (w-BN). Виявлено смугу поглинання $\nu = 2332 \text{ cm}^{-1}$, яка характерна для вібрацій розтягування (валентних коливань) групи C=O. Смуга поглинання $\nu = 2521 \text{ cm}^{-1}$ характеризує NH_2 симетричні валентні коливання, які відносяться до поверхневих В-NH₂ аміногруп при утворенні амідних зв'язків. Смуги коливання при $\nu = 2795 \text{ cm}^{-1}$ та $\nu = 3024 \text{ cm}^{-1}$ (C-H валентні коливання) надають інформацію про Гідроген, пов'язаний з атомами Карбону та домішками. Як вищезазначено (в спектрі мусковіту), слабо виражені смуги поглинання при $\nu = 2922 \text{ cm}^{-1}$ характерні для структурних -CH₂- симетричних валентних коливань (табл. 4.3). Смуга поглинання $\nu = 3522 \text{ cm}^{-1}$ відноситься до вільних O-H валентних коливань в поверхневих В-OH групах.

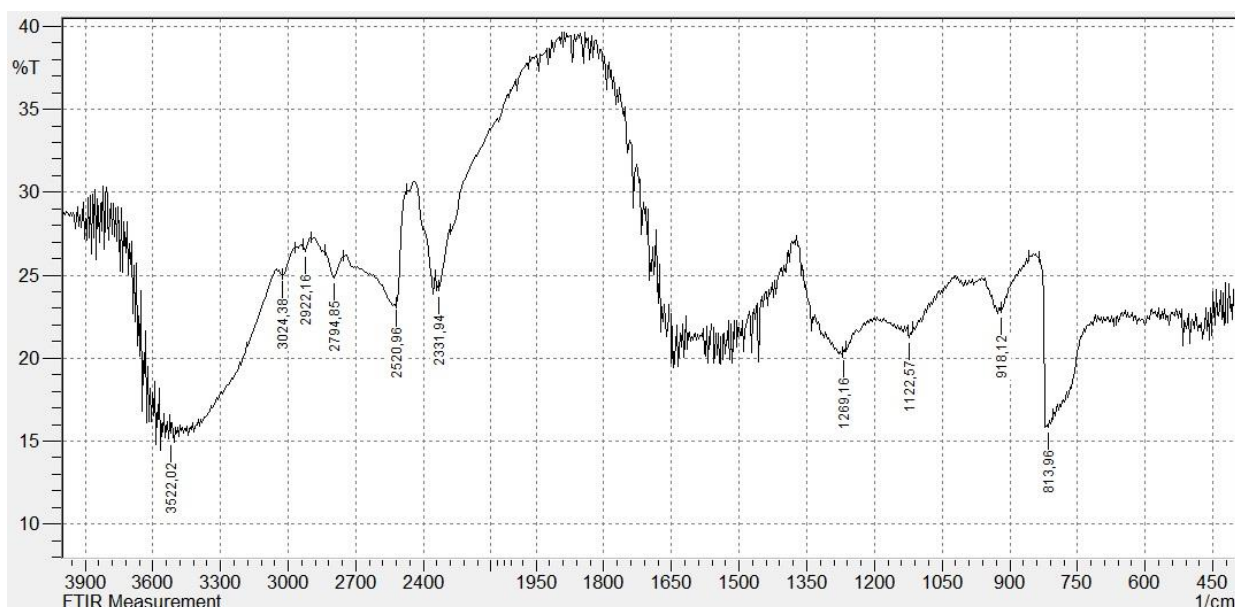


Рис. 4.7. ІЧ-спектр гексагонального нітриду бору

Таблиця 4.3

Спектральні характеристики гексагонального нітриду бору

Характеристики смуги	ІЧ-спектри		
	ν , cm^{-1}	$T_{\text{п}}$, %	$S_{\text{п}}$, %
Група			
В-N-В деформаційні коливання	814	15,8	22,5
e-BN коливання	918	22,8	37,5
w-BN коливання	1123	21,2	5,1
w-BN коливання	1269	20,2	5,3
C=O валентні коливання молекули CO ₂	2332	24,0	30,6
NH ₂ симетричні валентні коливання	2521	23,2	28,6
C–H валентні коливання	2795	24,8	50,2
-CH ₂ - симетричні валентні коливання	2922	26,4	22,0
C–H валентні коливання	3024	25,0	32,9
O–H валентні коливання	3522	15,1	7,8

На рис. 4.8 зображено ІЧ-спектр порошку оксиду міді в інфрачервоній області $\nu = 400 \dots 4000 \text{ cm}^{-1}$. В досліджуваному діапазоні визначено чотири смуги поглинання $\nu = 457 \text{ cm}^{-1}$, $\nu = 631 \text{ cm}^{-1}$, $\nu = 2324 \text{ cm}^{-1}$ та $\nu = 2355 \text{ cm}^{-1}$ (табл. 4.4). Смуга поглинання $\nu = 457 \text{ cm}^{-1}$ характеризує Cu(II)–O валентні коливання. Сильно виражена смуга поглинання $\nu = 631 \text{ cm}^{-1}$ відповідає Cu(I)–O валентним коливанням. Виявлені смуги поглинання $\nu = 2324 \text{ cm}^{-1}$ та $\nu = 2355 \text{ cm}^{-1}$ характерні для валентних коливань групи C=O в молекулі CO₂. Отримані смуги поглинання добре узгоджуються зі спектрами CuO в попередніх роботах [171, 172].

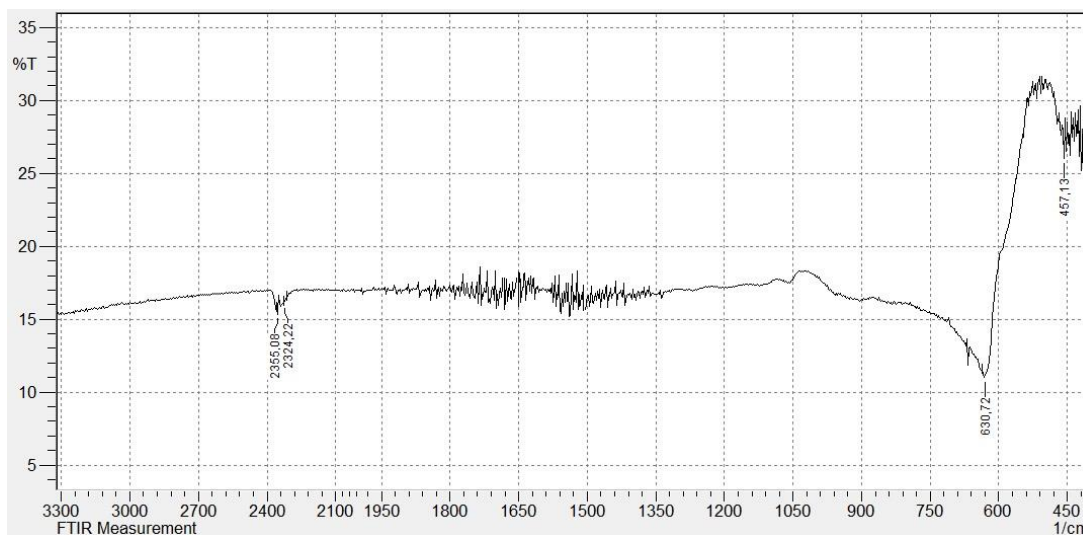


Рис. 4.8. ІЧ-спектр Купрум (II) оксиду

Таблиця 4.4

Спектральні характеристики CuO

Характеристики смуги	ІЧ-спектри		
	ν , cm^{-1}	$T_{\text{п}}$, %	$S_{\text{п}}$, %
Cu(II)–O валентні коливання	457	26,0	7,5
Cu(I)–O валентні коливання	631	11,0	70,1
C=O валентні коливання молекули CO ₂	2324	16,1	9,1
C=O валентні коливання	2355	15,4	3,1

На останньому етапі дослідили активність поверхні порошку дисульфиду вольфраму в інфрачервоній області $400 \dots 4000 \text{ cm}^{-1}$. Аналіз спектру дозволив виявити три смуги поглинання в досліджуваному діапазоні (рис. 4.9). Виявлено слабку смугу поглинання $\nu = 820 \text{ cm}^{-1}$, яку віднесено до W–S коливань. Смуги поглинання $\nu = 2340 \text{ cm}^{-1}$ та $\nu = 2355 \text{ cm}^{-1}$ характерні для валентних коливань групи C=O в молекулі CO₂. Наведені в дослідженні порошку WS₂ смуги поглинання (табл. 4.5) узгоджуються з аналогічними спектрами, отриманими в попередніх дослідженнях авторами [160].

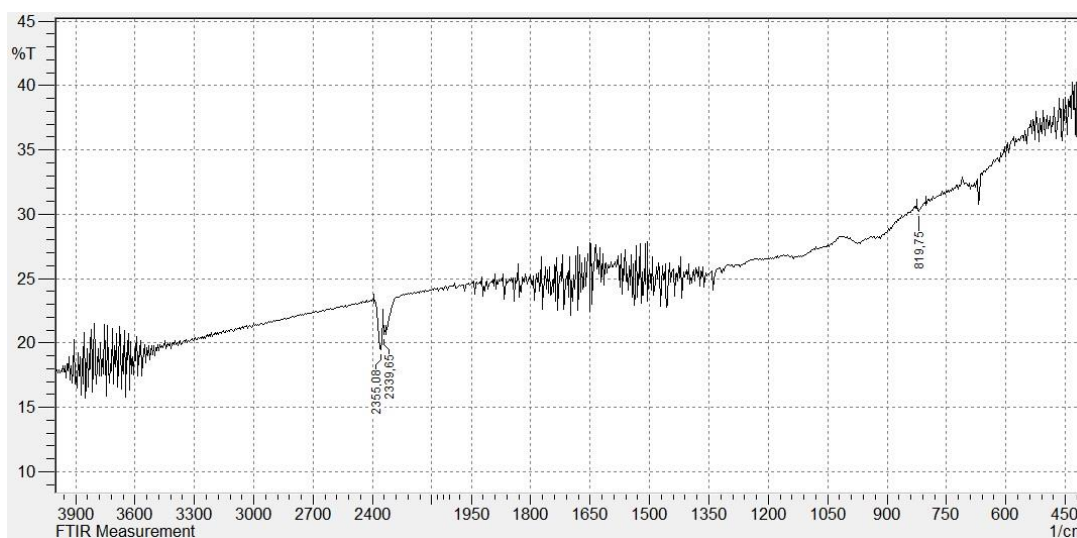


Рис. 4.9. ІЧ-спектр дисульфіду вольфраму

Таблиця 4.5

Спектральні характеристики дисульфіду вольфраму

Характеристики смуги	ІЧ-спектри		
	ν , cm^{-1}	$T_{\text{п}}$, %	$S_{\text{п}}$, %
W–S коливання	820	30,3	11,9
C=O валентні коливання молекули CO ₂	2340	20,6	7,9
C=O валентні коливання	2355	19,5	31,0

ІЧ-спектральний аналіз дозволив виявити домінуючі групи на поверхні досліджуваних порошків. При порівнянні спектральних характеристик досліджуваних порошкоподібних матеріалів (табл. 4.2–4.5) встановлено, що всі спектри характеризуються значною інтенсивністю смуг поглинання поверхнево-активних O–H, C=O, C–H, -CH₂-, NH₂ груп. На ІЧ-спектрі слюди можна виділити групу інтенсивних смуг в діапазоні хвильових чисел $\nu = 450 \dots 1200 \text{ cm}^{-1}$. Ці смуги поглинання є причиною коливання атомів Si та O вздовж з'єднувальних ліній, тобто коливаннями зв'язку Si–O в тетраедрі SiO₄. Всі смуги поглинання, які відповідають силікатам, розміщені в широкому спектральному інтервалі. Це пояснюється складністю будови і наявністю

великої кількості атомних груп, в які входять не тільки атоми Si та O, але і інші. На частоту коливання зв'язку групи Si–O значно впливає природа атомів, які її оточують, особливо атомів, які пов'язані з Оксигеном. При аналізі спектру гексагонального нітриду бору встановлено наявність трьох фаз кристалічної структури: h-BN, e-BN і w-BN. Очевидно, що при виробництві, внаслідок високих температур деяка кількість h-BN може бути перетворена в w-BN модифікацію.

Одночасне поєднання методів визначення питомої площі поверхні та ІЧ-спектрального аналізу при ідентифікації речовин і матеріалів забезпечує синергетичний ефект при отриманні даних про склад та структуру досліджуваних матеріалів.

4.3 Дослідження впливу дисперсних та дрібнодисперсних наповнювачів на фізико-механічні властивості епокси-поліефірних композитних матеріалів оброблених ультрафіолетовим опроміненням

На наступному етапі експериментальних випробувань проведено дослідження впливу наповнювачів на фізико-механічні властивості оброблених УФО КМ. За оптимального режиму обробки УФ-опроміненням (довжина хвилі випромінювання 365 нм, $\tau_0 = 5$ хв) визначено показники руйнівних напружень при згинанні, модуля пружності та ударної в'язкості КМ, наповнених слюдою-мусковіт за вмісту $q = 0 \dots 80$ мас.ч. Встановлено, що за вмісту наповнювача $q = 10$ мас.ч. руйнівні напруження при згинанні та ударна в'язкість КМ знижуються від $\sigma_{3z} = 57,0$ МПа (для матриці модифікованої 0,25 мас.ч. 4,4-MDI) до $\sigma_{3z} = 45,1$ МПа та від $W = 8,9$ кДж/м² до $W = 7,2$ кДж/м² відповідно (рис. 4.10, криві 1,2). Зазначимо, що при цьому модуль пружності підвищується від $E = 3,7$ ГПа до $E = 3,9$ ГПа (рис. 4.10, крива 2). При подальшому підвищенні вмісту наповнювача в зв'язувачі до $q = 20 \dots 30$ мас.ч. спостерігали підвищення руйнівних напружень при згинанні

– $\sigma_{32} = 48,7 \dots 49,3$ МПа, та модуля пружності – $E = 4,6 \dots 5,6$ ГПа, показники ударної в'язкості при цьому змінювались у межах $W = 6,2 \dots 8,1$ кДж/м².

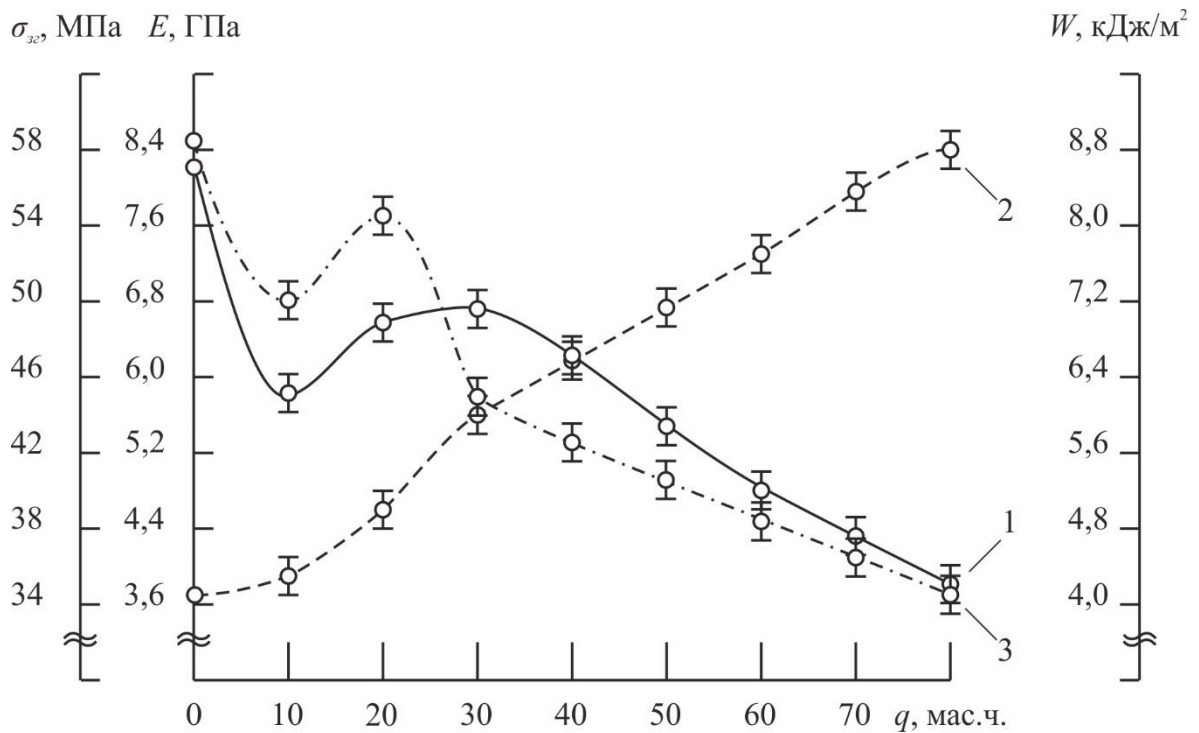


Рис. 4.10. Вплив наповнювача слюда на фізико-механічні властивості епокси-поліефірного КМ: 1 – руйнівні напруження при згинанні (σ_{32}); 2 – модуль пружності при згинанні (E); 3 – ударна в'язкість (W).

При збільшенні вмісту слюди понад $q = 60$ мас.ч. встановлено зниження показників руйнівних напружень при згинанні та ударної в'язкості – $\sigma_{32} = 40,0 \dots 35,2$ МПа і $W = 4,1 \dots 4,9$ кДж/м² відповідно. Модуль пружності при цьому зберігає динаміку підвищення показників – $E = 7,3 \dots 8,4$ ГПа. Таким чином визначено, що наповнювач слюда позитивно впливає на пружні властивості КМ (підвищується модуль пружності) та має негативний ефект, за підвищення вмісту, на міцнісні характеристики (знижуються руйнівні напруження при згинанні та ударна в'язкість). Позаяк, полярні полімери, якими є епоксидні смоли можуть утворювати Н-зв'язки з гідроксильними групами, які присутні на поверхні частинок слюди [173]. Вплив наповнювача на міцнісні характеристики можна пояснити протидією двох явищ, які

пов'язані з підвищенням кількості наповнювача в полімерному композиті: підвищеною ефективною енергією поверхневого руйнування та підвищенням розміру пустот і агломерацій частинок наповнювача [174]. При введенні наповнювача в полімерну матрицю дисперсні частинки продовжують шлях поширення тріщини, поглинають частину енергії та підсилюють пластичну деформацію. Відповідно, енергія поверхневого руйнування підвищується, і міцність композитів має підвищуватися з підвищенням об'ємного відсотка наповнювача [175]. Однак, з підвищенням вмісту наповнювача розмір пустот, які утворюються при відриві полімерної матриці від частинок наповнювача внаслідок деформації стане критичним і може ініціювати магістральну тріщину [175]. Окрім того, критичне збільшення агломерації частинок дисперсного наповнювача призводить до зниження механічної міцності внаслідок низької міцності самих агломератів [174].

Таким чином, визначено, що оптимальні показники фізико-механічних властивостей має КМ за вмісту слюди $q = 30$ мас.ч. Позаяк, пружні властивості значно підвищуються за такого вмісту, а зниження ударної в'язкості та руйнівних напружень не є критичним.

На рис. 4.11–4.12 наведено результати дослідження впливу дрібнодисперсних наповнювачів на фізико-механічні властивості епоксиполіефірного композиту. Вміст наповнювачів змінювали у межах $q = 0...80$ мас.ч. За введення $q = 5...10$ мас.ч. наповнювачів спостерігали зниження показників руйнівних напружень: CuO – від $\sigma_{32} = 57,0$ МПа (для матриці, модифікованої 0,25 мас.ч. 4,4-MDI) до $\sigma_{32} = 38,7$ МПа, h-BN – до $\sigma_{32} = 32,9...42,8$ МПа, для WS₂ – до $\sigma_{32} = 46,1...48,8$ МПа відповідно. При цьому модуль пружності КМ, наповнених оксидом міді та гексагональним нітридом бору підвищився до $E = 3,8$ ГПа, а матеріалу, наповненого дисульфідом вольфраму навпаки знизився за такої концентрації – $E = 3,3...3,7$ ГПа. Відповідно до отриманих результатів (рис. 4.12) ударна в'язкість КМ за такого вмісту кожного з наповнювачів знижується: CuO – $W = 3,3...5,2$ кДж/м²; h-BN – $W = 3,6...5,4$ кДж/м²; WS₂ – $W = 4,1...6,9$ кДж/м².

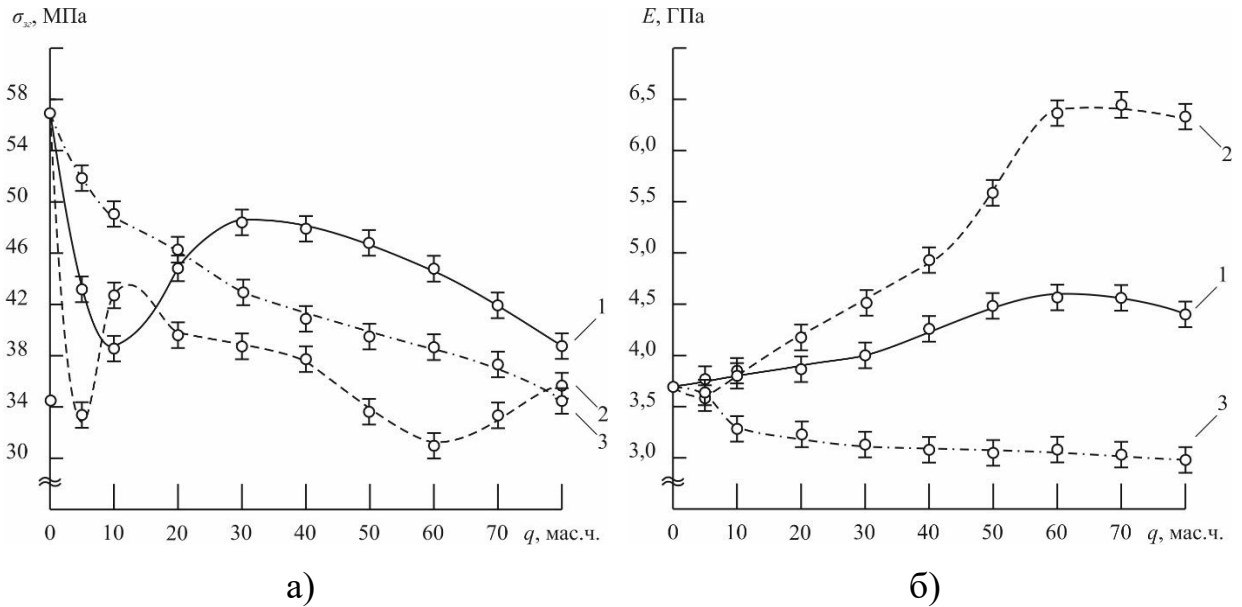


Рис. 4.11. Вплив дрібнодисперсних наповнювачів на а) руйнівні напруження при згинанні (σ_{32}); б) модуль пружності при згинанні (E) КМ: 1– CuO; 2– h-BN; 3 – WS₂.

При збільшенні вмісту наповнювачів до $q = 20 \dots 30$ мас.ч. встановлено, що максимальними показниками модуля пружності при згинанні серед дрібнодисперсних наповнювачів характеризується h-BN – $E = 4,2 \dots 4,9$ ГПа, при зменшенні руйнівних напружень при згинанні і ударної в'язкості до $\sigma_{32} = 37,7 \dots 38,8$ МПа та $W = 4,3 \dots 4,4$ кДж/м² відповідно. Максимальні показники руйнівних напружень та ударної в'язкості за такого вмісту наповнювачів отримали для CuO: $\sigma_{32} = 44,8 \dots 48,7$ МПа та $W = 5,2 \dots 5,4$ кДж/м² відповідно. Слід зазначити, що показники E підвищилися несуттєво – $E = 3,9 \dots 4,0$ ГПа. Для дисульфиду вольфраму спостерігали динаміки зниження показників всіх властивостей на заданому діапазоні.

При збільшенні вмісту наповнювачів CuO та h-BN до $q = 60 \dots 80$ мас.ч. констатовано подальше зниження міцнісних характеристик: оксид міді – $\sigma_{32} = 38,9 \dots 44,6$ МПа, $W = 4,2 \dots 4,4$ кДж/м², гексагональний нітрид бору – $\sigma_{32} = 35,2 \dots 40,0$ МПа, $W = 4,1 \dots 4,9$ кДж/м² та підвищення модуля пружності при згинанні – $E = 4,4 \dots 4,6$ ГПа та $E = 6,4$ ГПа відповідно. Водночас, для КМ,

наповнених WS_2 , спостерігали динаміку подальшого зниження фізико-механічних властивостей. При підвищенні вмісту наповнювача можливість передавати напруження від матриці до наповнювача знижується до межі, коли його вклад в підвищення міцності композиту починає конкурувати зі зниженням міцності матриці внаслідок нерівномірності напружень, які виникають в навантаженій матриці в присутності частинок наповнювача [176].

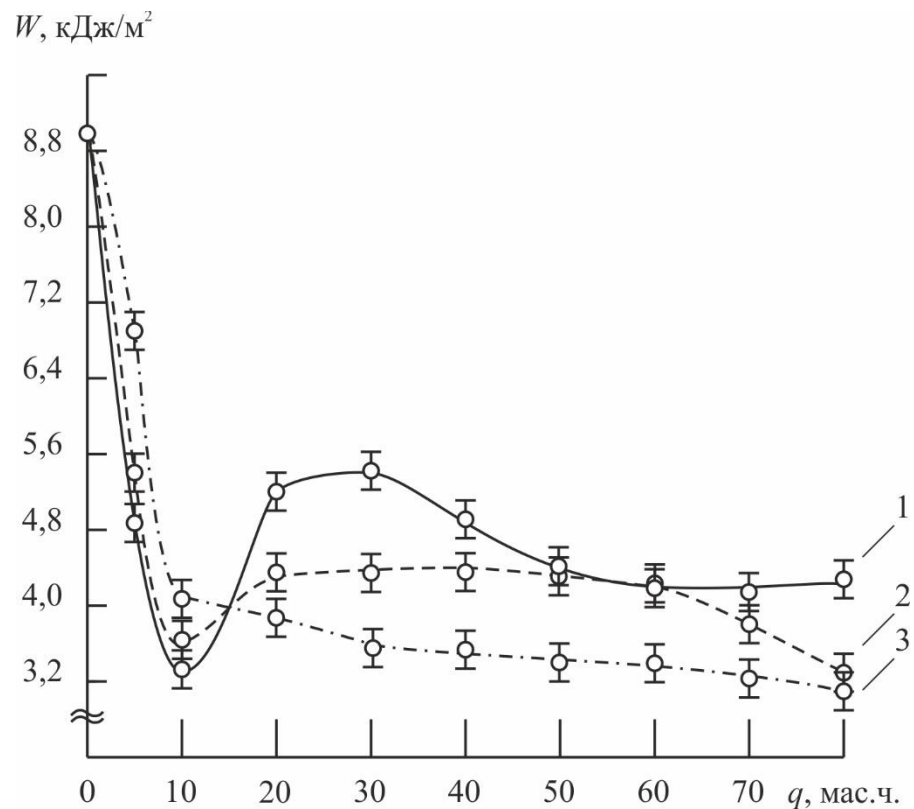


Рис. 4.12. Вплив дрібнодисперсних наповнювачів на ударну в'язкість (W) КМ: 1– CuO; 2– h-BN; 3 – WS_2 .

Таким чином, встановлено оптимальні пропорції наповнювачів в композиції. Визначено, що КМ відрізняється максимальними показниками фізико-механічних властивостей за вмісту дисульфиду вольфраму $q = 5$ мас.ч.: $\sigma_{32} = 48,8$ МПа, $W = 6,9$ кДж/м², $E = 3,7$ ГПа. Для наповнювача CuO оптимальними показниками характеризується композит за вмісту наповнювача $q = 60$ мас.ч.: при підвищенні модуля пружності у 1,2 рази отримали зниження руйнівних напружень при згинанні в 2 рази та ударної

в'язкості в 1,2 рази. Для h-BN оптимальним є вміст наповнювача в зв'язувачі у кількості $q = 40 \dots 60$ мас.ч. За такої концентрації отримали наступні показники фізико-механічних властивостей: $\sigma_{3z} = 31,3 \dots 37,7$ МПа, $E = 4,9 \dots 6,4$ ГПа та $W = 4,2 \dots 4,4$ кДж/м².

Для композитних матеріалів за високого вмісту дрібнодисперсних наповнювачів (понад $q = 40$ мас.ч.) спостерігали зниження міцнісних характеристик, як і для КМ, наповнених слюдою. Відповідно, протидія явищ підвищення ефективної енергії поверхневого руйнування та підвищення розміру порот і агломерацій частинок наповнювача за такого вмісту також присутня. Підвищення модуля пружності композитного матеріалу, при введенні порошкоподібних наповнювачів вказує на армуючий ефект від введення наповнювачів [176].

4.4 Дослідження впливу наповнювачів різної природи та дисперсності на теплофізичні властивості епокси-поліефірних композитних матеріалів, оброблених ультрафіолетовим опроміненням.

Для комплексності експерименту досліджено вплив наповнювачів на теплофізичні властивості епокси-поліефірних композитів, наповнених різними частками. Встановлено динаміку зміни теплостійкості (за Мартенсом) для кожного наповнювача за вмісту $q = 0 \dots 80$ мас.ч. Визначено, що за низького вмісту наповнювачів ($q = 5 \dots 10$ мас.ч.) максимальними показниками теплостійкості характеризуються КМ, наповнені слюдою та гексагональним нітридом бору (рис. 4.13). Теплостійкість таким матеріалів знизилася від $T = 354$ К (для матриці, модифікованої 4,4-MDI та обробленої УФО) до $T = 350 \dots 351$ К. При цьому, для КМ, наповнених CuO та WS₂, спостерігали зниження теплостійкості на $\Delta T = 10$ К. За підвищення вмісту наповнювачів до $q = 20 \dots 40$ мас.ч. встановлено підвищення теплостійкості для всіх зразків, окрім КМ, наповнених дисульфідом вольфраму. Композитний матеріал, наповнений слюдою, відрізняється максимальними значеннями за такого

вмісту: $T = 357...358$ К, мінімальними – КМ, наповнений WS_2 (рис. 4.13, крива 3). За вмісту наповнювачів ($q = 60...80$ мас.ч.) прослідковується стабільність показів теплостійкості зразків, наповнених CuO та слюдою ($T = 350...351$ К, $T = 358...359$ К), подальше зниження для композитів, наповнених WS_2 та підвищення показів теплостійкості матеріалів, наповнених $h-BN$ – $T = 360...361$ К.

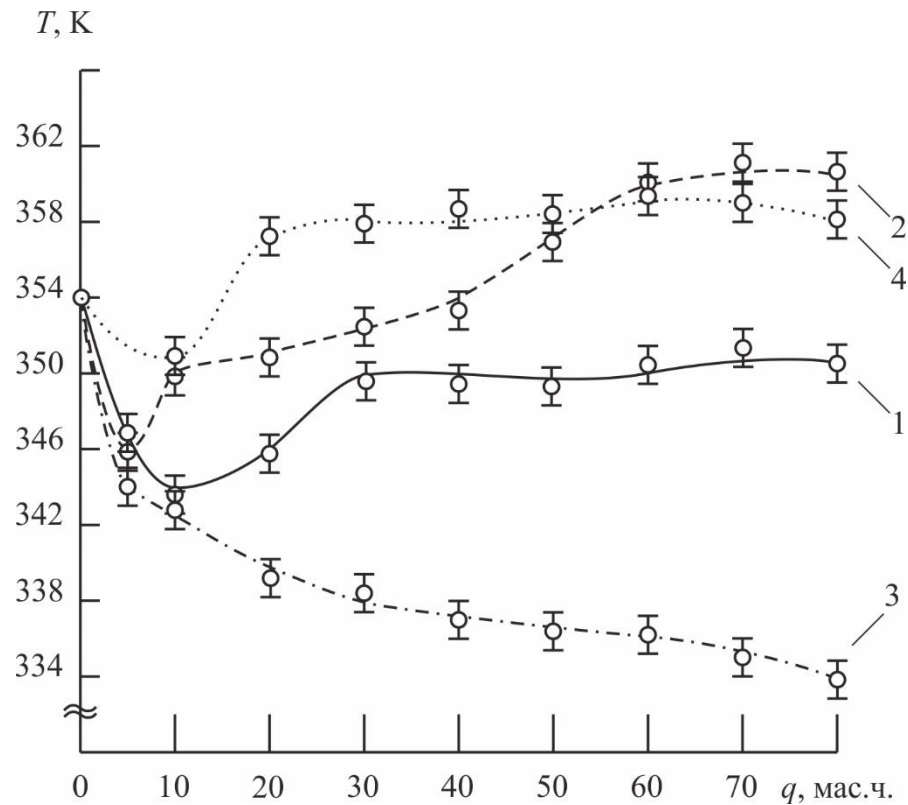


Рис. 4.13. Залежність теплостійкості КМ від вмісту дисперсних наповнювачів: 1) CuO ; 2) $h-BN$; 3) WS_2 ; 4) слюда.

Додатково визначено лінійну усадку композитних матеріалів (рис. 4.14). Встановлено, що КМ, наповнені оксидом міді, характеризуються мінімальною лінійною усадкою за концентрації $q = 10...20$ мас.ч., а максимальною – при $q = 30...60$ мас.ч. В першому випадку усадка підвищується від $\Delta l = 0,20$ % (матриця) до $\Delta l = 0,29...0,31$ %, а в другому – підвищується до $\Delta l = 0,44...0,46$ %. Матеріали, наповнені нітридом бору, відрізняються максимальними значеннями за вмісту наповнювача $q = 20...40$ мас.ч. ($\Delta l = 0,24...0,25$ %). Мінімальні значення визначено на двох діапазонах:

$q = 5$ мас.ч. ($\Delta l = 0,13 \%$) та $q = 60 \dots 80$ мас.ч. ($\Delta l = 0,10 \dots 0,14 \%$). Для композитного матеріалу за вмісту слюди у кількості $q = 30 \dots 60$ мас.ч. отримали мінімальні значення лінійної усадки – $\Delta l = 0,13 \dots 0,14 \%$. При цьому максимальні значення спостерігали за вмісту наповнювача $q = 80$ мас.ч. – $\Delta l = 0,40 \%$. Для WS_2 встановлено, що мінімальними показниками лінійної усадки характеризується матеріал, за вмісту наповнювача $q = 5 \dots 10$ мас.ч. ($\Delta l = 0,21 \%$). При подальшому введенні наповнювача спостерігали підвищення лінійної усадки (рис. 4.14, крива 3). Таким чином, при аналізі показників лінійної усадки встановлено, що для наповнювачів слюда, h-BN та WS_2 , за максимальних значень теплостійкості, отримали мінімальні значення лінійної усадки. Для CuO максимальні показники теплостійкості співпадають з максимальними показниками усадки за концентрації наповнювача $q = 30 \dots 60$ мас.ч.

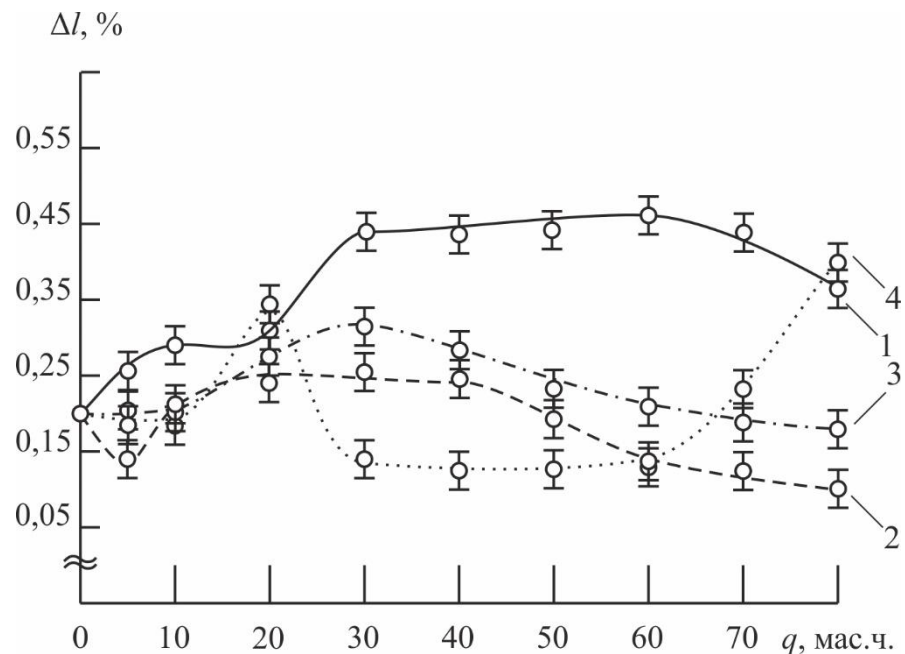


Рис. 4.14. Залежність лінійної усадки КМ від вмісту наповнювачів: 1) CuO; 2) h-BN; 3) WS_2 ; 4) слюда.

На наступному етапі досліджено ТКЛР та визначено температури склування за дилатометричними кривими композитів, наповнених

дисперсними частками (рис. 4.15–4.18). Враховуючи результати дослідження фізико-механічних властивостей, теплостійкості та лінійної усадки подальші дослідження теплофізичних властивостей КМ, наповнених дисульфідом вольфраму не проводилися. ТКЛР матеріалів, наповнених CuO, h-BN та слюдою досліджували за вищезазначених концентрацій в наступних температурних діапазонах: 1) $\Delta T = 303 \dots 323$ К; 2) $\Delta T = 303 \dots 373$ К; 3) $\Delta T = 303 \dots 423$ К; 4) $\Delta T = 303 \dots 473$ К. Для матриці, модифікованої 0,25 мас.ч. 4,4–MDI та обробленої УФО отримали наступні значення ТКЛР в досліджуваних діапазонах: 1) $\alpha = 2,4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$; 2) $\alpha = 2,7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$; 3) $\alpha = 4,0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$; 4) $\alpha = 8,5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Порівняно з КМ, модифікованим лише 0,25 мас.ч. 4,4–MDI (до ультрафіолетової обробки), встановлено незначне підвищення ТКЛР на температурних діапазонах $\Delta T = 303 \dots 323$ К і $\Delta T = 303 \dots 373$ К ($\Delta\alpha = 0,4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ та $\Delta\alpha = 0,3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ відповідно), та зниження показників на температурних діапазонах $\Delta T = 303 \dots 423$ К та $\Delta T = 303 \dots 473$ К: $\Delta\alpha = 0,2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ і $\Delta\alpha = 0,5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

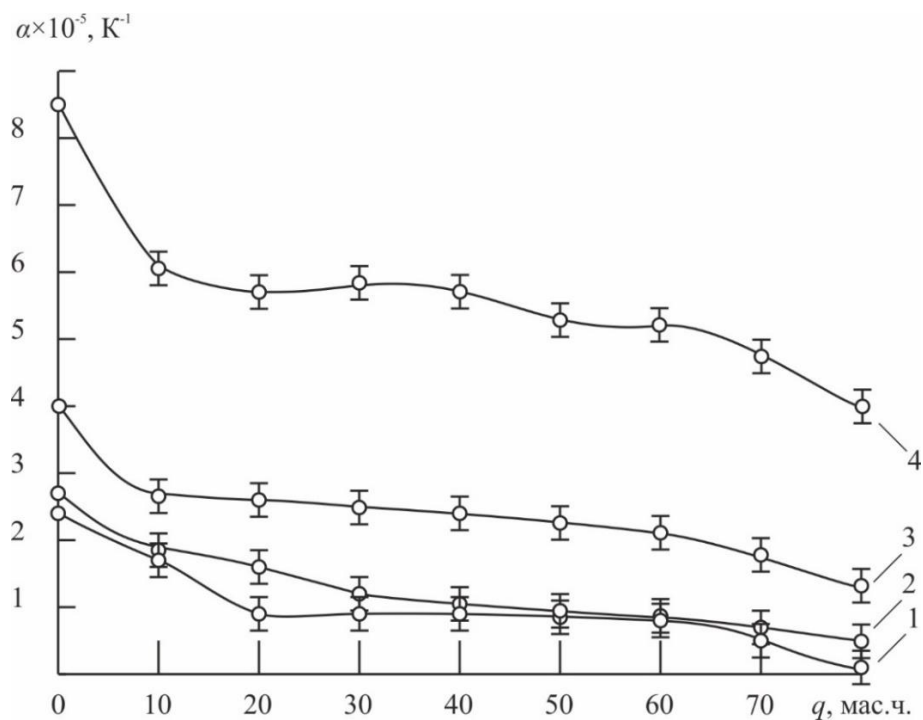


Рис. 4.15. Залежність термічного коефіцієнта лінійного розширення від вмісту слюди при різних температурних діапазонах: 1) $\Delta T = 303 \dots 323$ К; 2) $\Delta T = 303 \dots 373$ К; 3) $\Delta T = 303 \dots 423$ К; 4) $\Delta T = 303 \dots 473$ К.

Для всіх трьох наповнювачів спостерігали зниження показників ТКЛР (порівняно з епокси-поліефірною матрицею) на кожному температурному діапазоні. На першому діапазоні ($\Delta T = 303 \dots 323$ К) мінімальними показниками ТКЛР характеризуються КМ, наповнені слюдою за вмісту $q = 80$ мас.ч.: $\alpha = 0,1 \times 10^{-5}$ К⁻¹ (рис. 4.15). ТКЛР КМ, наповнених гексагональним нітридом бору, має мінімальні показники за широкого вмісту наповнювача $q = 20 \dots 80$ мас.ч.: $\alpha = 0,2 \dots 0,5 \times 10^{-5}$ К⁻¹ (рис. 4.16, а). Водночас, матриця, наповнена CuO, характеризується ТКЛР у спектрі значень $\alpha = 1,2 \dots 1,9 \times 10^{-5}$ К⁻¹ (рис. 4.16, б).

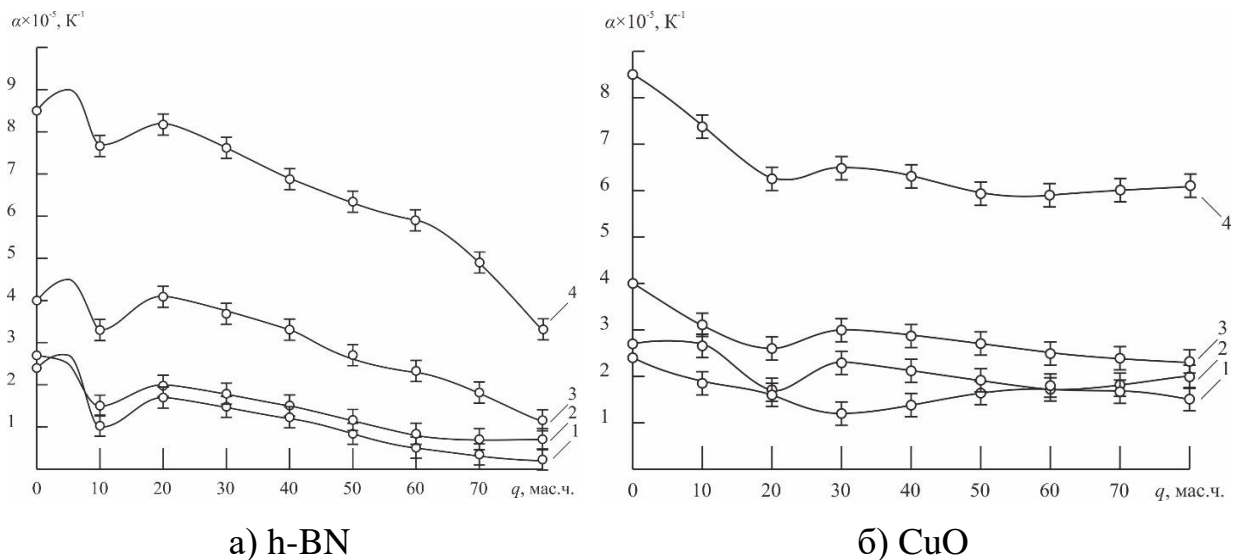


Рис. 4.16. Залежність термічного коефіцієнта лінійного розширення від вмісту дрібнодисперсних наповнювачів при різних температурних діапазонах: 1) $\Delta T = 303 \dots 323$ К; 2) $\Delta T = 303 \dots 373$ К; 3) $\Delta T = 303 \dots 423$ К; 4) $\Delta T = 303 \dots 473$ К.

При підвищенні температури, на діапазоні $\Delta T = 303 \dots 373$ К встановлено зниження показників ТКЛР композитних матеріалів, наповнених слюдою від $\alpha = 2,7 \times 10^{-5}$ К⁻¹ (епокси-поліефірна матриця) до $\alpha = 0,5 \dots 0,8 \times 10^{-5}$ К⁻¹, за вмісту наповнювача $q = 60 \dots 80$ мас.ч. Слід зазначити, що для цього температурного діапазону мінімальні показники ТКЛР КМ, наповнених h-BN, спостерігали також за вмісту наповнювача $q = 60 \dots 80$ мас.ч., які і на діапазоні

$\Delta T = 303 \dots 323$ К. Водночас, композитні матеріали, наповнені CuO , характеризуються максимальними показниками ТКЛР серед досліджуваних наповнювачів на вищезазначеному діапазоні: $\alpha = 1,7 \dots 2,7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. На температурному діапазоні $\Delta T = 303 \dots 423$ К для дисперсних наповнювачів отримали мінімальні показники ТКЛР за однакового вмісту наповнювачів – $q = 60 \dots 80$ мас.ч.: слюда – $\alpha = 1,3 \dots 2,1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, h-BN – $\alpha = 1,2 \dots 2,3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, CuO – $\alpha = 2,3 \dots 2,5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. На останньому діапазоні ($\Delta T = 303 \dots 473$ К) динаміка зміни ТКЛР зберігається, тому мінімальні показники спостерігали для високонаповнених КМ.

Нижчі значення ТКЛР композитів, наповнених слюдою, можна пояснити фізико-хімічними взаємодіями (встановленими за допомогою ІЧ-спектроскопії в п.4.2) між епоксидно-поліефірною матрицею та наповнювачем, впливом форми частинок наповнювачів. Відомо, що форма частинок наповнювача має значний вплив на теплове розширення полімерних КМ [177]. Оскільки, частинки слюди-мусковіт мають лускоподібну форму, то відношення площі поверхні до об'єму частинки наповнювача є меншим, ніж у порошоків h-BN і CuO .

Відповідно до класифікації Бойера одним із температурних переходів, який характеризує полімер, є температура склування (T_c). Процес склування – це поступовий перехід від рівноважної структури рідини до метастабільної (квазірівноважної) внаслідок «заморожування» трансляційної рухливості молекул або їх частин [178]. Тобто, T_c є важливою експлуатаційною характеристикою полімерного матеріалу, та відповідає верхній температурній межі теплостійкості ПКМ. Тому, на наступному етапі визначали температуру склування вищезазначених КМ за допомогою дилатометричних кривих.

Встановлено, що температура склування епоксидно-поліефірної матриці становила $T_c = 312^\circ\text{K}$. При введенні дисперсних частинок в КМ спостерігали підвищення температури склування для всіх трьох наповнювачів, що характерно для наповнених композитів. За незначного вмісту наповнювачів ($q = 5 \dots 10$ мас.ч.) T_c досліджуваних матеріалів підвищилася відповідно на:

слюда – $\Delta T_c = 11^\circ\text{K}$, h-BN – $\Delta T_c = 7\dots 8^\circ\text{K}$, CuO – $\Delta T_c = 32^\circ\text{K}$ (рис. 17-18). При збільшенні вмісту наповнювачів до $q = 20\dots 60$ мас.ч. динаміка збільшення температури склування зберігалася. Показники T_c підвищилися від $T_c = 312^\circ\text{K}$ до: $T_c = 333^\circ\text{K}$ (слюда), $T_c = 324^\circ\text{K}$ (h-BN) і $T_c = 351^\circ\text{K}$ (CuO) відповідно. Максимальні значення T_c для кожного з наповнювачів отримали за вмісту $q = 80$ мас.ч. Для композиту, наповненого слюдою, температура склування становила $T_c = 349^\circ\text{K}$. КМ, наповнений гексагональним нітридом бору, характеризується максимальним значенням T_c за вмісту наповнювача $q = 80$ мас.ч. – $T_c = 331^\circ\text{K}$. Відповідно, для матеріалу, наповненого CuO за такого вмісту наповнювача, отримали – $T_c = 358^\circ\text{K}$.

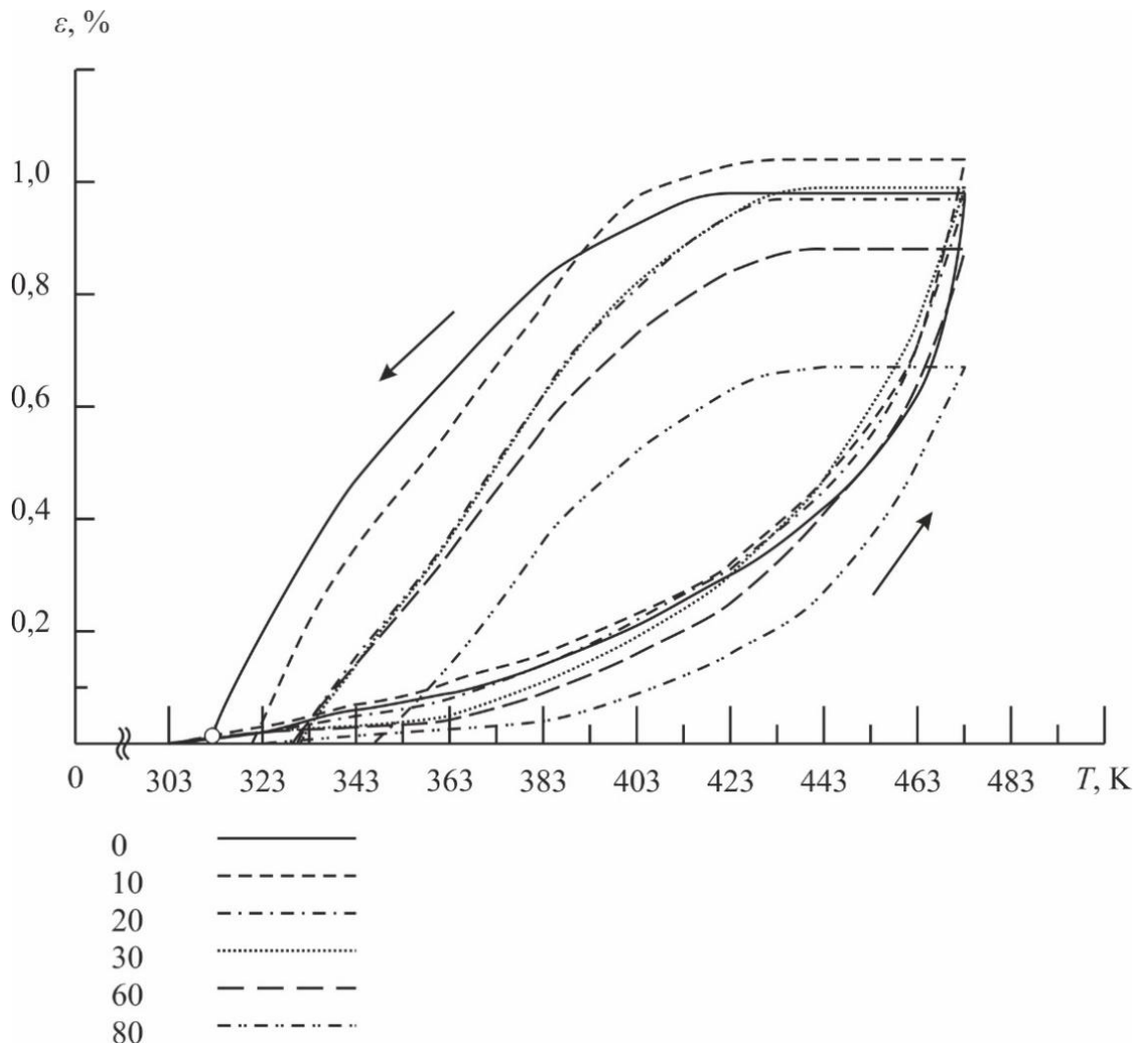


Рис. 4.17. Дилатометричні криві матриць з різним вмістом наповнювача слюда.

Таким чином, при аналізі теплофізичних властивостей встановлено, що оптимальними показниками теплостійкості, ТКЛР та температури склування характеризуються КМ, наповнені дисперсними частками h-BN та CuO за вмісту $q = 60...80$ мас.ч. Теплостійкість таких матеріалів становить $T = 360...361$ К і $T = 350...351$ К відповідно. Проте, мінімальну лінійну усадку мають зразки зі вмістом наповнювачів $q = 5$ мас.ч і $60...80$ мас.ч. (h-BN) та $q = 10...20$ мас.ч. (CuO). Температура склування таких матеріалів становила $T_c = 324...331^\circ\text{K}$ (h-BN) і $T_c = 351...358^\circ\text{K}$ (CuO).

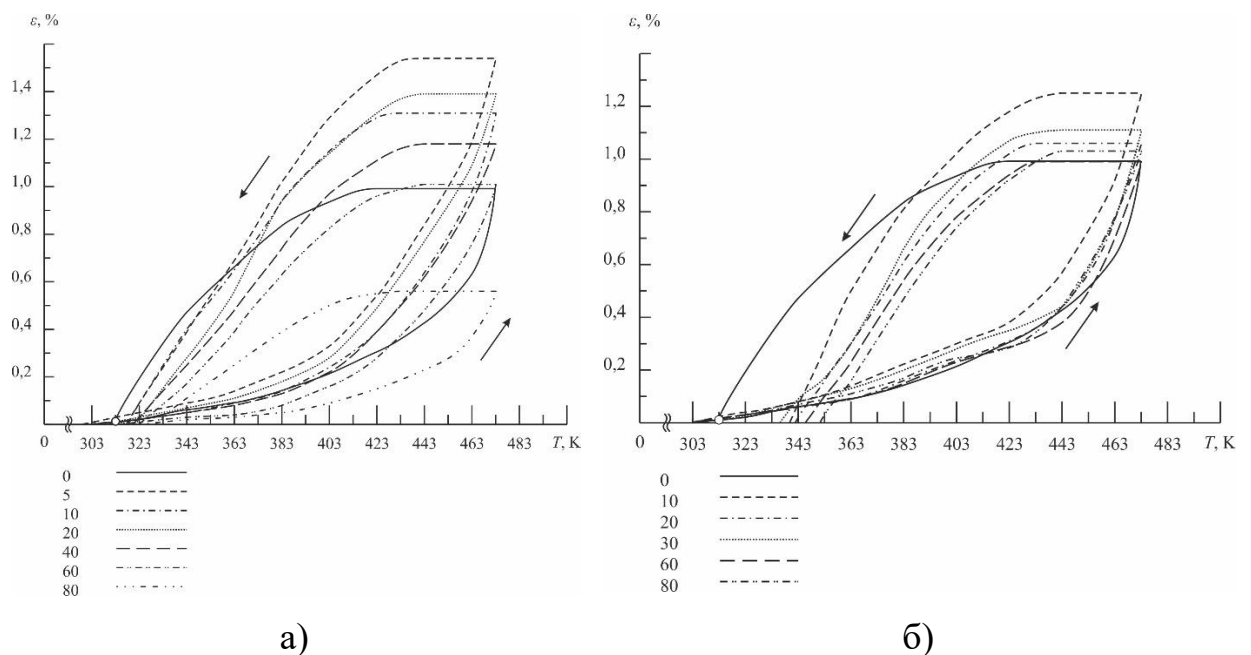


Рис. 4.18. Дилатометричні криві матриць з різним вмістом дрібнодисперсних наповнювачів: а) h-BN; б) CuO.

Водночас, композит, наповнений слюдою, характеризується поліпшеними показниками теплофізичних властивостей на двох діапазонах концентрацій: $q = 20...30$ мас.ч. та $q = 60...80$ мас.ч. Теплостійкість КМ, наповнених слюдою, є максимальною за широкого діапазону концентрацій $q = 20...80$ мас.ч. – $T = 357...359$ К. Лінійна усадка має мінімальні значення за вмісту слюди в зв'язувачі у кількості $q = 30...60$ мас.ч. ($\Delta l = 0,13...0,14$ %). Температура склування при цьому максимально підвищилась від $T_c = 312^\circ\text{K}$

(матриця) до $T_c = 349^\circ\text{K}$ за вмісту наповнювача $q = 80$ мас.ч. Також слід зазначити, що матеріали, наповнені слюдою, мають нижчий ТКЛР, ніж матеріали, наповнені h-BN та CuO.

4.5 Застосування методу математичного планування експерименту для встановлення оптимального вмісту двокомпонентного наповнювача у епоксидно-поліефірній матриці, обробленій ультрафіолетовим опроміненням

Планування експерименту дозволяє будувати стратегію дослідження, яка ґрунтується на послідовності чітких і логічно обміркованих операцій. Отримана математична модель відображає взаємозв'язок фізико-механічних та теплофізичних властивостей композитів від вмісту бідисперсного наповнювача та надає змогу оцінити його вплив на вихідні параметри композиції. Вміст двокомпонентного наповнювача у вигляді основних та додаткових часток вибрано на основі попередніх результатів досліджень когезійних властивостей КМ. Методом математичного планування експерименту визначали критичний вміст основного та додаткового наповнювачів. Дисперсність часток згідно з гранулометричним аналізом становить: слюда (основний наповнювач) – 20...40 мкм, NB, CuO (додаткові наповнювачі) – 8...10 мкм.

4.5.1 Оптимізація складу бідисперсного наповнювача в двокомпонентній епоксидно-поліефірній матриці методами математичного планування. Загальновідомо [18], що дієвим методом підвищення показників властивостей КМ на основі полімерної матриці є введення у зв'язувач різних за природою та дисперсністю наповнювачів. Актуальними є дослідження епоксидно-поліефірної матриці, наповненої частками різної природи і дисперсності. На попередньому етапі було досліджено вплив наповнювачів слюди та Купрум (II) оксиду на когезійні властивості КМ. Встановлено

оптимальний вміст дрібнодисперсних (8...10 мкм) та дисперсних (20...40 мкм) часток наповнювачів різної природи для виготовлення захисних покриттів різного функціонального призначення. Одночасне поєднання наповнювачів різної дисперсності забезпечує рівномірний розподіл часток в об'ємі зв'язувача і створення матеріалів з підвищеними експлуатаційними характеристиками [117]. Застосування методу математичного планування дозволяє встановити сукупність впливу незалежно розподілених наповнювачів та визначити їх концентрації у розробленій модифікованій епокси-поліефірній матриці.

Для оптимізації використовували активний експеримент (п. 2.3) і досліджували руйнівні напруження при згинанні та теплостійкість за (Мартенсом) КМ з двокомпонентним наповнювачем, що містить різні за природою та дисперсністю частки [179]. У табл. 4.6 наведено основні діапазони вмісту інгредієнтів, які вводили у епокси-поліефірний зв'язувач для отримання КМ з поліпшеними руйнівними напруженнями при згинанні та теплостійкістю. Це, зокрема: слюда марки МС-20-80 з дисперсністю 20...40 мкм – основний наповнювач та додатковий наповнювач – оксид міді (Cu (II) оксид).

Таблиця 4.6

Рівні змінних в умовному і натуральному масштабах

Компоненти	Фактор	Середній рівень, q , мас.ч.	Крок варіювання, Δq , мас.ч.	Значення рівнів змінних (мас.ч.), що відповідають умовним одиницям		
				-1	0	+1
Основний наповнювач – слюда	x_1	30	10	20	30	40
Додатковий наповнювач – CuO	x_2	40	20	20	40	60

Результати планування повного факторного експерименту наведено у табл. 4.7. Коефіцієнти полінома (табл. 4.8) визначали за формулами (2.10). У результаті, при аналізі руйнівних напружень при згинанні, отримали наступний поліном:

$$y = 44,91 - 0,38x_1 + 2,15x_2 - 3,52x_1^2 + 1,08x_2^2 - 1,05x_1x_2.$$

Статистичну обробку отриманих результатів експерименту проводили шляхом перевірки відтворюваності дослідів за критерієм Кохрена (формула 2.11). Значення абсолютного відхилення, дисперсій адекватності і відтворення наведено у табл. 4.9 (2.12-2.14).

Таблиця 4.7

Результати дослідження руйнівних напружень при згинанні та теплостійкості КМ

№ дослідів	Вміст компонентів, q , мас.ч.		Руйнівні напруження при згинанні, $\sigma_{зг}$, МПа	Теплостійкість (за Мартенсом), T , К
	x_1	x_2	y_1	y_2
1	20	20	38,9	341
2	40	20	41,2	344
3	20	60	45,5	354
4	40	60	43,6	347
5	30	40	44,2	348
6	40	40	40,4	343
7	20	40	43,1	346
8	30	60	48,3	357
9	30	20	44,4	349

Розрахункове значення критерію Кохрена визначали за формулою (2.15), після чого порівнювали з табличним.

Таблиця 4.8

Коефіцієнти полінома

b_0	b_1	b_2	b_{11}	b_{22}	b_{12}
44,91	-0,38	2,15	-3,52	1,08	-1,05

Таблиця 4.9

Значення дисперсій адекватності (S_{ui}^2) і дисперсій відтворення ($\sigma^2\{y\}_i$)

№ п/п	Дисперсії адекватності		Дисперсії відтворення	
	Умовне позначення	Значення	Умовне позначення	Значення
1	S_{u1}^2	0,84	$\sigma^2\{y\}_1$	1,68
2	S_{u2}^2	0,91	$\sigma^2\{y\}_2$	1,82
3	S_{u3}^2	2,11	$\sigma^2\{y\}_3$	4,22
4	S_{u4}^2	0,84	$\sigma^2\{y\}_4$	1,68
5	S_{u5}^2	0,31	$\sigma^2\{y\}_5$	0,62
6	S_{u6}^2	0,57	$\sigma^2\{y\}_6$	1,14
7	S_{u7}^2	0,04	$\sigma^2\{y\}_7$	0,08
8	S_{u8}^2	0,84	$\sigma^2\{y\}_8$	1,68
9	S_{u9}^2	0,49	$\sigma^2\{y\}_9$	0,98

Перевірка результатів експерименту за критерієм Кохрена для фіксованої ймовірності $\psi = 0,05$ підтвердила відтворюваність дослідів. Дисперсія, що характеризує розсіювання результатів дослідів на i -му поєднанні рівнів факторів: $S_{u\max}^2 = 2,11$.

Розрахункове значення критерію Кохрена: $G_{розр} = 0,304$.

Табличне значення критерію Кохрена: $G_{табл} = 0,478$. Тобто, виконується умова (2.11): $G_{розр} = 0,304 \leq G_{табл} = 0,478$.

Надалі визначали значущість коефіцієнтів полінома, аналізуючи результати за планом експерименту (табл. 4.10). Залежно від ступенів вільності: $f_B = N(n - 1) = 9(3 - 1) = 18$ визначали табличне значення критерію

Стюдента, яке становить $t_T = 2,1$. Надалі визначали дисперсії коефіцієнтів регресії (2.16) і розрахункові значення критерію Стюдента (2.17) (табл. 4.11).

Таблиця 4.10

Експериментальні результати дослідження руйнівних напружень при згинанні матеріалів

№ досліджу	Руйнівні напруження при згинанні, σ_{32} , МПа			Середнє значення, σ_{32} , МПа
	1	2	3	
1	37,9	39,7	39,1	38,9
2	41,8	40,1	41,7	41,2
3	44,1	45,4	47	45,5
4	42,6	43,8	44,4	43,6
5	43,7	44,8	44,1	44,2
6	39,6	40,5	41,1	40,4
7	43,3	42,9	43,1	43,1
8	49,3	48,1	47,5	48,3
9	44,1	45,2	43,9	44,4

Таблиця 4.11

Дисперсії коефіцієнтів полінома (S_b^2) і розрахункові значення критерію Стюдента (t_p)

№ п/п	Дисперсії коефіцієнтів полінома		Розрахункові значення критерію Стюдента	
	Умовне позначення	Значення	Умовне позначення	Значення
1	$S_{b_0}^2$	0,086	t_{0p}	148,39
2	$S_{b_1}^2$	0,129	t_{1p}	1,07
3	$S_{b_2}^2$	0,129	t_{2p}	5,99
4	$S_{b_{11}}^2$	0,386	t_{11p}	5,66
5	$S_{b_{22}}^2$	0,386	t_{22p}	1,74
6	$S_{b_{12}}^2$	0,193	t_{12p}	2,40

Розрахункові значення критерію Стюдента t_{0p} , t_{2p} , t_{11p} , t_{12p} є більшими від t_T , тому вважали, що коефіцієнти рівняння регресії є значущими. Значення t_{1p} , t_{22p} є меншим від t_T , тому коефіцієнти b_1 і b_{22} не є значущими.

В результаті відкидання незначущих коефіцієнтів (2.18) отримали наступне рівняння регресії:

$$y = 44,91 + 2,15x_2 - 3,52x_1^2 - 1,05x_1x_2.$$

Адекватність отриманої моделі перевіряли за критерієм Фішера (2.19, 2.20), при цьому визначали його розрахункове значення та порівнювали з табличним. Розрахункове значення критерію Фішера ($F_p = 2,73$) є меншим від табличного, яке при 5 %-ному рівні значущості становить $F_{(t)} = 2,93$. Тобто, виконується умова (2.19). Можна вважати, що рівняння адекватно описує склад композиції.

Процес інтерпретації отриманої математичної моделі, як правило, не зводиться тільки до визначення впливу факторів. Просте порівняння за абсолютною величиною лінійних коефіцієнтів не визначає відносну ступінь впливу факторів, оскільки при цьому присутні ще й квадратичні члени та парні взаємодії. При детальному аналізі отриманої адекватної моделі потрібно враховувати і те, що для квадратичної моделі ступінь впливу фактора на зміну вихідної величини не є постійним.

Підставивши дані значення відповідно до формули (2.21) у рівняння регресії і провівши його перетворення, отримали наступне рівняння регресії з натуральним значенням змінних параметрів:

$$\sigma_{32} = 2,63 + 2,322q_1 + 0,265q_2 - 0,0352q_1^2 - 0,00525q_1q_2$$

Аналогічно до наведеної вище схеми розрахунків оптимізували склад композиції за показниками теплостійкості за Мартенсом. Рівні змінних в умовному і натуральному масштабах та схема планування експерименту вибрано згідно з табл. 4.6 і табл. 2.4.

При аналізі результатів дослідження теплостійкості композитів

отримали наступні значення коефіцієнтів полінома (табл. 4.12).

Таблиця 4.12

Коефіцієнти рівняння регресії для модуля пружності при згинанні

b_0	b_1	b_2	b_{11}	b_{22}	b_{12}
349,33	-1,17	4,00	-5,50	3,00	-2,50

У результаті отримали наступне рівняння регресії:

$$y = 349,33 - 1,17x_1 + 4x_2 - 5,5x_1^2 + 3x_2^2 - 2,5x_1x_2.$$

Для статистичної обробки отриманих результатів експерименту проведено перевірку відтворюваності дослідів за критерієм Кохрена (формула 2.11).

Значення дисперсій, які визначали за формулами (2.12-2.14), наведено у табл. 4.13.

Таблиця 4.13

Значення дисперсії адекватності (S_{ui}^2) і дисперсії відтворення ($\sigma^2(y)$)

№ п/п	Дисперсії адекватності		Дисперсії відтворення	
	Умовне позначення	Значення	Умовне позначення	Значення
1	S_{u1}^2	1	$\sigma^2\{y\}_1$	2
2	S_{u2}^2	1	$\sigma^2\{y\}_2$	2
3	S_{u3}^2	1	$\sigma^2\{y\}_3$	2
4	S_{u4}^2	1	$\sigma^2\{y\}_4$	2
5	S_{u5}^2	1	$\sigma^2\{y\}_5$	2
6	S_{u6}^2	3	$\sigma^2\{y\}_6$	6
7	S_{u7}^2	3	$\sigma^2\{y\}_7$	6
8	S_{u8}^2	1	$\sigma^2\{y\}_8$	2
9	S_{u9}^2	1	$\sigma^2\{y\}_9$	2

Розрахункове значення критерію Кохрена знаходили за формулою (2.15), після чого порівнювали з табличним.

Перевірка результатів експерименту за критерієм Кохрена для фіксованої ймовірності $\psi = 0,05$ підтвердила відтворюваність дослідів. Дисперсія, що характеризує розсіювання результатів дослідів на i -му поєднанні рівнів факторів: $S_{i\max}^2 = 3$.

Розрахункове значення критерію Кохрена: $G_{розр} = 0,231$.

Табличне значення критерію Кохрена: $G_{табл} = 0,478$. Тобто, виконується умова (2.11): $G_{розр} = 0,231 \leq G_{табл} = 0,48$.

На наступному етапі визначали значущість коефіцієнтів полінома, аналізуючи результати за планом експерименту (табл. 4.14). Визначали табличне значення критерію Стюдента, яке становить $t_T = 2,1$. Надалі визначали дисперсії коефіцієнтів регресії (2.16) і розрахункові значення критерію Стюдента (2.17) (табл. 4.15).

Таблиця 4.14

Експериментальні результати дослідження теплостійкості КМ

№ досліду	Теплостійкість (за Мартенсом) T , К			Середнє значення, T , К
	1	2	3	
1	340	341	342	341
2	345	343	344	344
3	353	354	355	354
4	348	346	347	347
5	348	347	349	348
6	344	341	344	343
7	348	345	345	346
8	357	356	358	357
9	348	349	350	349

Таблиця 4.15

Дисперсії коефіцієнтів полінома (S_b^2) і розрахункові значення критерію Стьюдента (t_p)

№ п/п	Дисперсії коефіцієнтів полінома		Розрахункові значення критерію Стьюдента	
	Умовне позначення	Значення	Умовне позначення	Значення
1	$S_{b_0}^2$	0,160	t_{0p}	865,32
2	$S_{b_1}^2$	0,241	t_{1p}	2,38
3	$S_{b_2}^2$	0,241	t_{2p}	8,15
4	$S_{b_{11}}^2$	0,722	t_{11p}	6,47
5	$S_{b_{22}}^2$	0,722	t_{22p}	3,53
6	$S_{b_{12}}^2$	0,361	t_{12p}	4,20

Розрахункові значення критерію Стьюдента $t_{0p}, t_{1p}, t_{2p}, t_{11p}, t_{22p}, t_{12p}$ є більшими від t_T , тому вважали, що всі коефіцієнти рівняння регресії є значущими. В результаті отримали наступне рівняння регресії:

$$y = 349,33 - 1,17x_1 + 4x_2 - 5,5x_1^2 + 3x_2^2 - 2,5x_1x_2$$

Адекватність отриманої моделі перевіряли за критерієм Фішера (2.19, 2.20), при цьому визначали його розрахункове і табличне значення. Розрахункове значення критерію Фішера ($F_p = 2,077$) є меншим від табличного, яке при 5 %-му рівні значущості становить $F_{(t)} = 3,55$. Тобто, виконується умова (2.19). Отже, поліном адекватно описує склад композиції.

Провівши перетворення, згідно з формулою (2.21), отримали наступний

поліном з натуральним значенням змінних параметрів:

$$T = 292,34 + 3,683q_1 - 0,025q_2 - 0,055q_1^2 + 0,0075q_2^2 - 0,0125q_1q_2$$

Отже, на основі результатів експериментальних досліджень (табл. 4.10 і 4.14) доведено, що максимальними показниками теплостійкості за Мартенсом характеризується епокси-поліефірний композит з двокомпонентним дисперсним наповнювачем наступного складу: основний наповнювач – слюда (20...30 мас.ч.), додатковий наповнювач – Купрум (II) оксид (60 мас.ч.). Збільшення вмісту часток оксид міді понад 60 мас.ч. не є доцільним з технологічної точки зору формування композитних матеріалів. Такий склад композиції доцільно використовувати для формування матеріалу з поліпшеними теплофізичними властивостями.

4.5.2 Оптимізація складу бідисперсного наповнювача в двокомпонентній епокси-поліефірній матриці для формування функціонального композиту. Згідно з результатами дослідження модуля пружності при згинанні та ударної в'язкості, у табл. 4.16 наведено основні рівні зміни вмісту основного та додаткового наповнювачів (слюда і нітрид бору гексагональний відповідно) [116]. Розширена матриця планування повного факторного експерименту та його результати наведено у табл. 4.17. За формулами (2.10) визначали коефіцієнти полінома (табл. 4.18). У результаті отримали наступний поліном:

$$y = 6,8 - 0,47x_1 + 0,75x_2 - 0,3x_1^2 - 0,45x_2^2 - 0,25x_1x_2$$

Для статистичної обробки отриманих результатів експерименту проведено перевірку відтворюваності дослідів за критерієм Кохрена (формула 2.11). Значення абсолютного відхилення, дисперсій адекватності і відтворення

наведено у табл. 4.19 (2.12-2.14).

Таблиця 4.16

Рівні змінних в умовному і натуральному масштабах

Компоненти	Фактор	Середній рівень, q , мас.ч.	Крок варіювання, Δq , мас.ч.	Значення рівнів змінних (мас.ч.), що відповідають умовним одиницям		
				-1	0	+1
Основний наповнювач – слюда	x_1	30	10	20	30	40
Додатковий наповнювач – нітрид бору гексагональний	x_2	40	20	20	40	60

Розрахункове значення критерію Кохрена знаходили за формулою (2.15), після чого порівнювали з табличним.

Таблиця 4.17

Результати дослідження модуля пружності при згинанні та ударної в'язкості ПКМ

№ досліджу	Вміст компонентів, q , мас.ч.		Модуль пружності при згинанні, E , ГПа	Ударна в'язкість, W , кДж/м ²
	x_1	x_2		
1	20	20	5,6	4,1
2	40	20	5,2	3,9
3	20	60	7,6	4,8
4	40	60	6,2	4,5
5	30	40	7,2	4,6
6	40	40	5,8	4,2
7	20	40	6,8	4,3
8	30	60	6,9	4,4
9	30	20	5,4	4,3

Перевірка результатів експерименту за критерієм Кохрена для фіксованої ймовірності $\psi = 0,05$ підтвердила відтворюваність дослідів. Дисперсія, що характеризує розсіювання результатів дослідів на i -му поєднанні рівнів факторів: $S_{u_{\max}}^2 = 0,04$.

Розрахункове значення критерію Кохрена: $G_{розр} = 0,174$.

Табличне значення критерію Кохрена: $G_{табл} = 0,478$. Тобто, виконується умова (2.11): $G_{розр} = 0,174 \leq G_{табл} = 0,478$.

Таблиця 4.18

Коефіцієнти полінома

b_0	b_1	b_2	b_{11}	b_{22}	b_{12}
6,80	-0,47	0,75	-0,3	-0,45	-0,25

Таблиця 4.19

Значення дисперсій адекватності (S_{ui}^2) і дисперсій відтворення ($\sigma^2\{y\}_i$)

№ п/п	Дисперсії адекватності		Дисперсії відтворення	
	Умовне позначення	Значення	Умовне позначення	Значення
1	S_{u1}^2	0,03	$\sigma^2\{y\}_1$	0,06
2	S_{u2}^2	0,04	$\sigma^2\{y\}_2$	0,08
3	S_{u3}^2	0,03	$\sigma^2\{y\}_3$	0,06
4	S_{u4}^2	0,01	$\sigma^2\{y\}_4$	0,02
5	S_{u5}^2	0,03	$\sigma^2\{y\}_5$	0,06
6	S_{u6}^2	0,01	$\sigma^2\{y\}_6$	0,02
7	S_{u7}^2	0,04	$\sigma^2\{y\}_7$	0,08
8	S_{u8}^2	0,03	$\sigma^2\{y\}_8$	0,06
9	S_{u9}^2	0,01	$\sigma^2\{y\}_9$	0,02

Надалі визначали значущість коефіцієнтів полінома, аналізуючи результати за планом експерименту (табл. 4.20). Залежно від ступенів вільності: $f_b = N(n - 1) = 9(3 - 1) = 18$ визначали табличне значення критерію Стьюдента, яке становить $t_T = 2,1$. Надалі визначали дисперсії коефіцієнтів регресії (2.16) і розрахункові значення критерію Стьюдента (2.17) (табл. 4.21).

Розрахункові значення критерію Стюдента $t_{0p}, t_{1p}, t_{2p}, t_{11p}, t_{22p}, t_{12p}$ є більшими від t_T , тому вважали, що всі коефіцієнти рівняння регресії є значущими.

Перевіривши значущість коефіцієнтів (2.18), отримали кінцевий вигляд рівняння регресії:

$$y = 6,8 - 0,47x_1 + 0,75x_2 - 0,3x_1^2 - 0,45x_2^2 - 0,25x_1x_2.$$

Таблиця 4.20

Експериментальні результати дослідження модуля пружності при згинанні матеріалів

№ досліду	Модуль пружності при згинанні, E , ГПа			Середнє значення, E , ГПа
	1	2	3	
1	5,4	5,7	5,7	5,6
2	5,0	5,4	5,2	5,2
3	7,4	7,7	7,7	7,6
4	6,3	6,1	6,2	6,2
5	7,1	7,4	7,1	7,2
6	5,7	5,9	5,8	5,8
7	6,6	7,0	6,8	6,8
8	6,7	7,0	7,0	6,9
9	5,3	5,5	5,4	5,4

Таблиця 4.21

Дисперсії коефіцієнтів полінома (S_b^2) і розрахункові значення критерію Стюдента (t_p)

№ п/п	Дисперсії коефіцієнтів регресії		Розрахункові значення критерію Стюдента	
	Умовне позначення	Значення	Умовне позначення	Умовне позначення
1	$S_{b_0}^2$	0,003	1	$S_{b_0}^2$
2	$S_{b_1}^2$	0,004	2	$S_{b_1}^2$
3	$S_{b_2}^2$	0,004	3	$S_{b_2}^2$
4	$S_{b_{11}}^2$	0,013	4	$S_{b_{11}}^2$
5	$S_{b_{22}}^2$	0,013	5	$S_{b_{22}}^2$
6	$S_{b_{12}}^2$	0,006	6	$S_{b_{12}}^2$

Адекватність отриманої моделі перевіряли за критерієм Фішера (2.19, 2.20), при цьому визначали його розрахункове і табличне значення. Розрахункове значення критерію Фішера ($F_p = 1,565$) є меншим від табличного, яке при 5 %-му рівні значущості ($f_1 = N - (k + 1) = 9 - (6 + 1) = 2$, $f_2 = N(n - 1) = 9(3 - 1) = 18$) становить $F_{(t)} = 3,55$. Тобто, виконується умова (2.19). Можна вважати, що рівняння адекватно описує склад композиції.

Процес інтерпретації отриманої математичної моделі, як правило, не зводиться тільки до визначення впливу факторів. Просте порівняння за абсолютною величиною лінійних коефіцієнтів не визначає відносну ступінь впливу факторів, оскільки при цьому присутні ще й квадратичні члени та парні взаємодії. При детальному аналізі отриманої адекватної моделі потрібно враховувати і те, що для квадратичної моделі ступінь впливу фактору на зміну вихідної величини не є постійним.

Підставивши дані значення згідно формули (2.21) у поліном і провівши його перетворення, отримали наступний поліном з натуральним значенням змінних параметрів:

$$E = 0,86 + 0,178q_1 + 0,16125q_2 - 0,003q_1^2 - 0,001125q_2^2 - 0,00125q_1q_2$$

Наведене рівняння в натуральних значеннях дозволяє лише передбачити значення вихідної величини для будь-якої точки в середині області варіювання факторів. Однак, з його допомогою можна побудувати графіки залежності вихідної величини (модуля пружності при згинанні композитів) від будь-якого фактору (чи двох факторів). Геометричну інтерпретацію поверхні відгуку наведено на рис. 4.19-4.21.

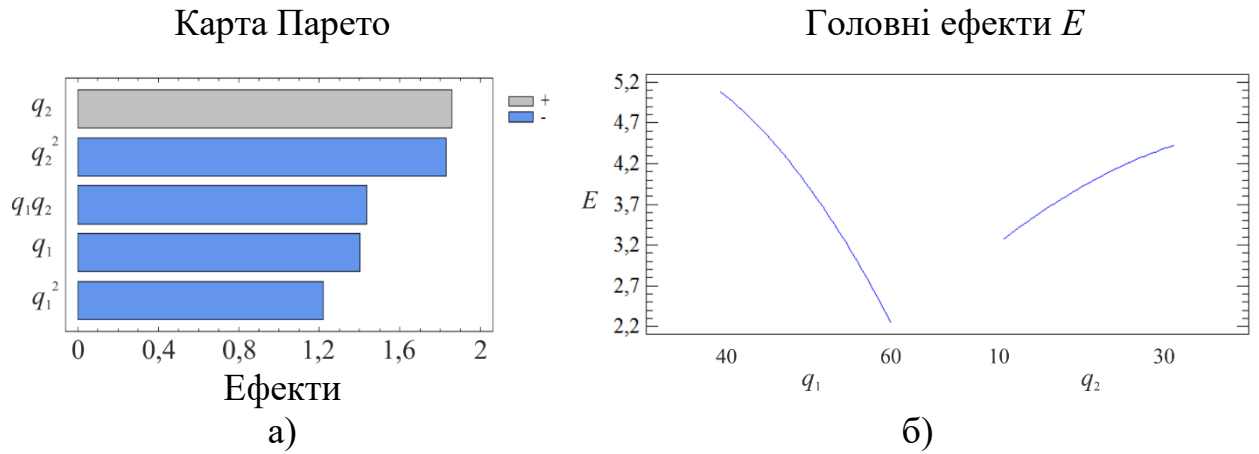


Рис. 4.19. Карта Паретто (а) і головні ефекти у (б)

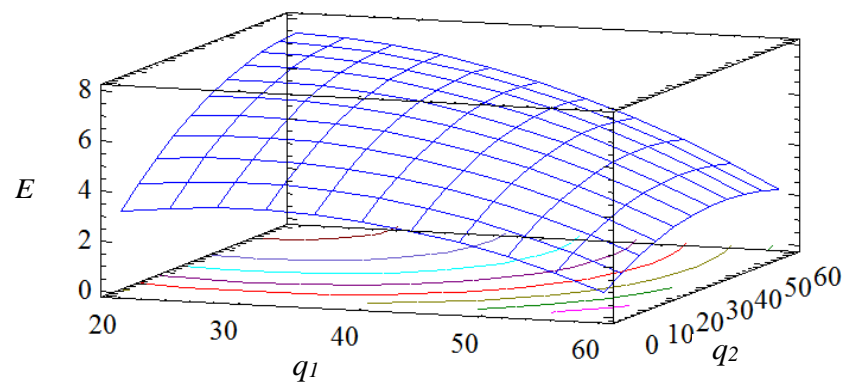
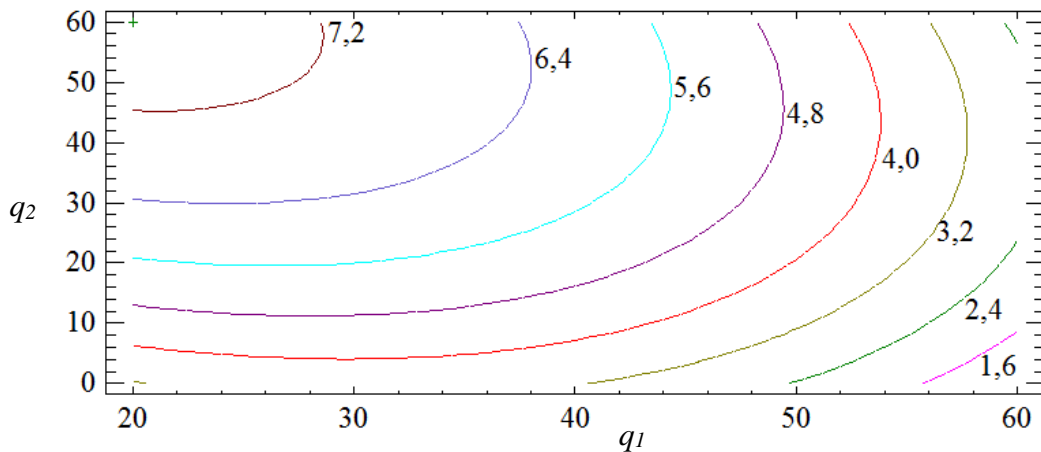
Рис. 4.20. Розрахункова поверхня відгуку $E=f(q_1, q_2)$ 

Рис. 4.21. Контури розрахункової поверхні відгуку

На основі експериментальних досліджень встановлено, що обидва фактори є значущими. Слід зазначити, що вплив вмісту додаткового наповнювача на показники модуля пружності при згинанні є вищим порівняно з основним (згідно з картою Парето). Аналізуючи розраховану поверхню відгуку визначено, що оптимальні показники модуля пружності при згинанні

має розроблений епокси-поліефірний композит з двокомпонентним полідисперсним наповнювачем за наступного вмісту часток: слюда – $q = 20 \dots 30$ мас.ч., NB – $q = 40 \dots 60$ мас.ч. ($E = 7,2 \dots 7,6$ ГПа).

Аналогічно до вищенаведеної схеми розрахунків оптимізували склад КМ за показниками ударної в'язкості. Кодування натуральних значень компонентів та схема планування експерименту вибрані згідно з табл. 4.16 і табл. 2.4.

У процесі аналізу результатів дослідження ударної в'язкості композитів отримали наступні значення коефіцієнтів регресії (табл. 4.17).

Таблиця 4.17

Коефіцієнти полінома для ударної в'язкості

b_0	b_1	b_2	b_{11}	b_{22}	b_{12}
4,42	-0,18	0,32	0,02	-0,18	0,05

У результаті отримали наступний поліном:

$$y = 4,42 - 0,18x_1 + 0,32x_2 + 0,02x_1^2 - 0,18x_2^2 + 0,05x_1x_2$$

Для статистичної обробки отриманих результатів експерименту проведено перевірку відтворюваності дослідів за критерієм Кохрена (формула 2.11).

Значення дисперсій, які визначали за формулами (2.12-2.14), наведено у табл. 4.18.

Розрахункове значення критерію Кохрена знаходили за формулою (2.15), після чого порівнювали з табличним.

Перевірка результатів експерименту за критерієм Кохрена для фіксованої ймовірності $\psi = 0,05$ підтвердила відтворюваність дослідів. Дисперсія, що характеризує розсіювання результатів дослідів на i -му поєднанні рівнів факторів: $S_{i\max}^2 = 0,04$.

Таблиця 4.18

Значення дисперсії адекватності (S_u^2) і дисперсії відтворення ($\sigma^2(y)$)

№ п/п	Дисперсії адекватності		Дисперсії відтворення	
	Умовне позначення	Значення	Умовне позначення	Значення
1	S_{u1}^2	0,01	$\sigma^2\{y\}_1$	0,02
2	S_{u2}^2	0,04	$\sigma^2\{y\}_2$	0,08
3	S_{u3}^2	0,03	$\sigma^2\{y\}_3$	0,06
4	S_{u4}^2	0,03	$\sigma^2\{y\}_4$	0,06
5	S_{u5}^2	0,04	$\sigma^2\{y\}_5$	0,08
6	S_{u6}^2	0,01	$\sigma^2\{y\}_6$	0,02
7	S_{u7}^2	0,01	$\sigma^2\{y\}_7$	0,02
8	S_{u8}^2	0,03	$\sigma^2\{y\}_8$	0,06
9	S_{u9}^2	0,03	$\sigma^2\{y\}_9$	0,06

Розрахункове значення критерію Кохрена: $G_{розр} = 0,174$.

Табличне значення критерію Кохрена: $G_{табл} = 0,478$. Тобто, виконується умова (2.11): $G_{розр} = 0,174 \leq G_{табл} = 0,48$.

Надалі визначали значущість коефіцієнтів полінома, аналізуючи результати за планом експерименту (табл. 4.19). Визначали табличне значення критерію Стюдента, яке становить $t_T = 2,1$.

Таблиця 4.19

Експериментальні результати дослідження ударної в'язкості КМ

№ дослідду	Ударна в'язкість, W , кДж/м ²			Середнє значення, W , кДж/м ²
	1	2	3	
1	4,3	4,1	4,2	4,2
2	3,9	3,5	3,7	3,7
3	4,7	4,7	5	4,8
4	4,6	4,3	4,6	4,5
5	4,4	4,8	4,6	4,6
6	4,1	4,2	4,3	4,2
7	4,4	4,5	4,6	4,5
8	4,5	4,2	4,5	4,4
9	3,8	4,1	3,8	3,9

Надалі визначали дисперсії коефіцієнтів регресії (2.16) і розрахункові значення критерію Стьюдента (2.17) (табл. 4.20).

Розрахункові значення критерію Стьюдента t_{0p} , t_{1p} , t_{2p} є більшими від t_T , тому вважали, що коефіцієнти b_0 , b_1 , b_2 рівняння регресії є значущими. Розрахункові значення t_{11p} , t_{22p} , t_{12p} є меншими від t_T , тому коефіцієнти b_{11} , b_{22} , b_{12} не є значущими. В результаті отримали наступний поліном:

$$y = 4,42 - 0,18x_1 + 0,32x_2$$

Адекватність отриманої моделі перевіряли за критерієм Фішера (2.19, 2.20), при цьому визначали його розрахункове і табличне значення.

Таблиця 4.20

Дисперсії коефіцієнтів полінома (S_b^2) і розрахункові значення критерію Стьюдента (t_p)

№ п/п	Дисперсії коефіцієнтів регресії		Розрахункові значення критерію Стьюдента	
	Умовне позначення	Значення	Умовне позначення	Умовне позначення
1	$S_{b_0}^2$	0,003	1	$S_{b_0}^2$
2	$S_{b_1}^2$	0,004	2	$S_{b_1}^2$
3	$S_{b_2}^2$	0,004	3	$S_{b_2}^2$
4	$S_{b_{11}}^2$	0,013	4	$S_{b_{11}}^2$
5	$S_{b_{22}}^2$	0,013	5	$S_{b_{22}}^2$
6	$S_{b_{12}}^2$	0,006	6	$S_{b_{12}}^2$

Розрахункове значення критерію Фішера ($F_p = 1,565$) є меншим від табличного, яке при 5 %-ному рівні значущості становить $F_{(t)} = 2,77$. Тобто, виконується умова (2.19). Можна вважати, що поліном адекватно описує склад композиції.

Провівши перетворення, згідно з формулою (2.21), отримали наступний поліном з натуральним значенням змінних параметрів:

$$W = 4,32 - 0,018q_1 + 0,016q_2$$

Геометричну інтерпретацію поверхні відгуку наведено на рис. 4.22-4.24.

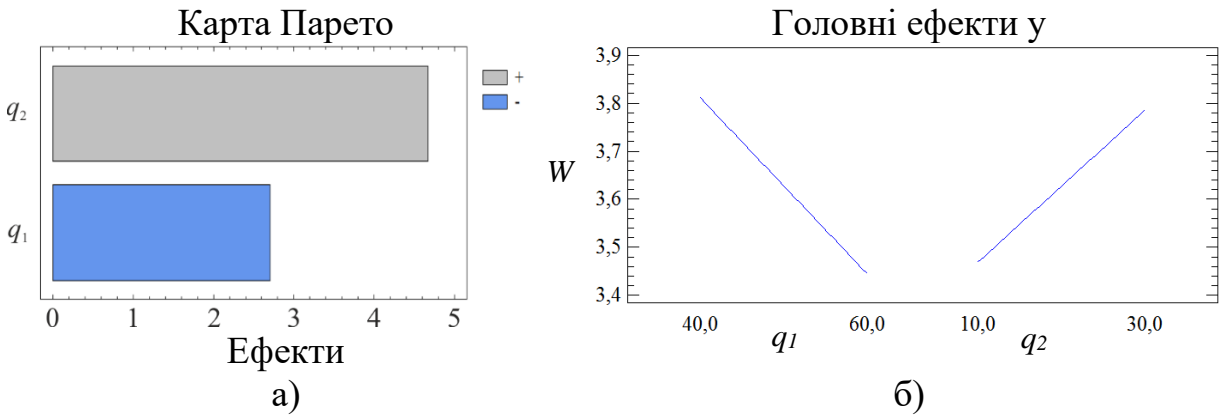


Рис. 4.22. Карта Парето (а) і головні ефекти у (б)

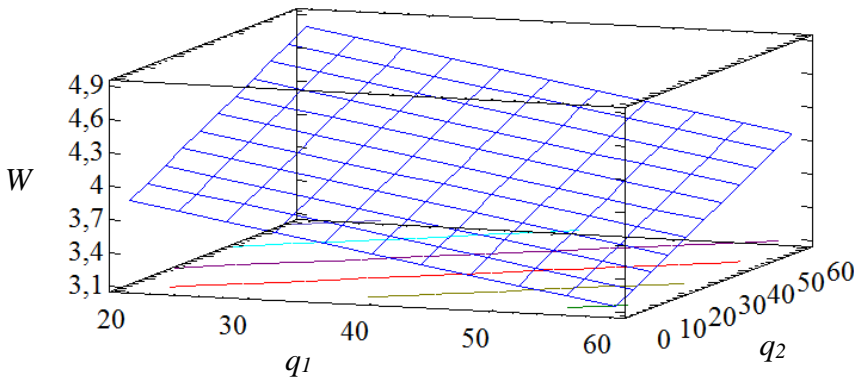


Рис. 4.23. Розрахункова поверхня відгуку $W = f(q_1, q_2)$

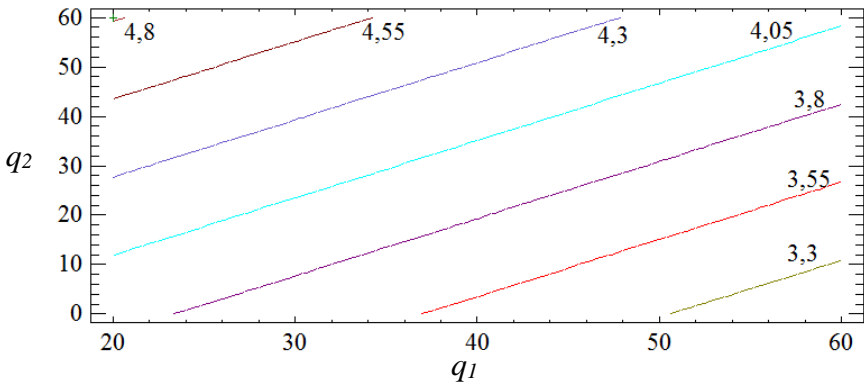


Рис. 4.24. Контури розрахункової поверхні відліку

Отримані результати свідчать, що обидва фактори рівняння регресії є значущими. Проте, на вихідні параметри композиту впливають лише лінійні залежності цих факторів. У процесі аналізу встановлено, що показники ударної в'язкості приймають максимальних значень при вмісті наповнювачів: слюда – $q = 20 \dots 30$ мас.ч., нітрид бору гексагональний – $q = 40 \dots 60$ мас.ч. ($W = 4,6 \dots 4,8$ кДж/м²). При подальшому збільшенні вмісту часток спостерігали погіршення показників ударної в'язкості. На нашу думку, це є наслідком агрегації наповнювачів у полімерній матриці, що негативно впливає на фізико-механічні властивості матеріалу. Тому доцільно вводити двокомпонентний полідисперсний наповнювач за вищезазначеного вмісту у модифіковану епоксидно-поліефірну матрицю для підвищення експлуатаційних характеристик при ремонті елементів засобів транспорту.

4.6 Висновки

4.6.1. Отже, експериментальними дослідженнями встановлено ефективність попередньої обробки епоксидно-поліефірного зв'язувача, модифікованого 4,4-MDI, ультрафіолетовими променями різної довжини хвилі. Встановлено підвищення фізико-механічних властивостей та теплостійкості (за Мартенсом) з довжиною хвилі опромінення 254 нм при тривалості обробки $\tau_0 = 20$ хв. Визначено, що показники руйнівних напружень при згинанні підвищуються від $\sigma_{32} = 50,0$ МПа (для матриці модифікованої 4,4-MDI) до $\sigma_{32} = 62,0$ МПа, показники модуля пружності підвищуються від $E = 3,4$ ГПа до $E = 3,5$ ГПа, ударна в'язкість підвищилась від $W = 5,9$ кДж/м² до $W = 11,8$ кДж/м². Теплостійкість при цьому підвищилась від $T = 348$ К до $T = 350$ К. Констатовано, що максимальними показниками досліджуваних властивостей характеризується КМ при УФО протягом $\tau_0 = 5$ хв (довжина хвилі опромінення 365 нм). При цьому значення показників фізико-механічних властивостей становлять: руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{32} = 57,0$ МПа, модуль пружності – $E = 3,7$ ГПа, ударна в'язкість –

$W = 8,9$ кДж/м² і теплостійкість (за Мартенсом) $T = 354$ К. Проведено якісний аналіз поверхонь зламу композитних матеріалів до та після попередньої обробки композицій ультрафіолетовим опроміненням. Виявлено відмінності у характері зламу зразків після УФО (у порівнянні з епоксидно-поліефірною матрицею без УФО). Підтверджено, що оптимальні умови УФО досліджуваних композитних матеріалів за довжини хвилі випромінювання 254 нм – $\tau_0 = 20$ хв; за довжини хвилі випромінювання 365 нм – $\tau_0 = 5$ хв.

4.6.2. Досліджено питому площу і активність поверхні наступних порошків та порошкоподібних матеріалів: слюда-мусковіт $\text{KAl}_2[(\text{OH},\text{F})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$, гексагональний нітрид бору (h-BN), оксид міді (CuO), дисульфід вольфраму (WS_2). За результатами експериментів визначено, що істинна густина та питома площа поверхні для слюди становить $\rho = 3000$ кг/м³ та $S_{w1} = 0,89$ м²/г відповідно. Для матеріалів з дисперсністю 8...10 мкм відповідно отримали: h-BN – $\rho = 2600$ кг/м³ та $S_{w1} = 1,17$ м²/г, CuO – $\rho = 6000$ кг/м³ та $S_{w1} = 0,19$ м²/г і WS_2 – $\rho = 7500$ кг/м³ та $S_{w1} = 0,12$ м²/г. Проведено ІЧ-спектральний аналіз слюди, h-BN, CuO, WS_2 , який дозволив оцінити активність поверхні досліджуваних матеріалів. В діапазоні $\nu = 400 \dots 4000$ см⁻¹ визначено спектральні характеристики для кожного з порошків. ІЧ-спектральний аналіз часток мусковіту дозволив виявити смуги поглинання при $\nu = 500$ см⁻¹, $\nu = 646$ см⁻¹, $\nu = 1065$ см⁻¹, що характеризують природу атомів та структуру матеріалу слюди. Проаналізовано спектр гексагонального нітриду бору та виявлено наявність типових смуг поглинання, які відповідають B-N-B деформаційним коливанням. Констатовано три фази кристалічної структури на спектрі нітриду бору: h-BN, e-BN і w-BN ($\nu = 814$ см⁻¹, $\nu = 918$ см⁻¹, $\nu = 1123$ см⁻¹ і $\nu = 1269$ см⁻¹ відповідно). В досліджуваній області спектру оксиду міді визначено чотири смуги поглинання $\nu = 457$ см⁻¹, $\nu = 631$ см⁻¹, $\nu = 2324$ см⁻¹ та $\nu = 2355$ см⁻¹, які відповідають валентним, деформаційним та симетричним коливанням груп, характерним для матеріалу CuO. Для спектру дисульфиду вольфраму встановлено три характерні смуги поглинання: $\nu = 820$ см⁻¹, $\nu = 2340$ см⁻¹, $\nu = 2355$ см⁻¹. Всі досліджувані спектри порошків

характеризуються значною інтенсивністю смуг поглинання поверхнево-активних O–H, C=O, C–H, -CH₂-, NH₂ груп. Результати дослідження питомої площі поверхні та ІЧ-спектрального аналізу порошкоподібних матеріалів дозволяють стверджувати про ефективність використання даних порошоків у вигляді антифрикційних наповнювачів для епокси-поліефірних композитів.

4.6.3. Досліджено фізико-механічні властивості полімерних матеріалів за різного вмісту дисперсних наповнювачів ($q = 0 \dots 80$ мас.ч.). Встановлено, що КМ, наповнений слюдою, характеризується оптимальними показниками досліджуваних властивостей за вмісту $q = 30$ мас.ч. Модуль пружності становить $E = 5,6$ ГПа, руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{32} = 49,3$ МПа і ударна в'язкість $W = 6,2$ кДж/м². Визначено, що для дрібнодисперсних часток оптимальні концентрації становлять $q = 60$ мас.ч. (CuO), $q = 40 \dots 60$ мас.ч. (h-BN) та $q = 5$ мас.ч. (WS₂) відповідно. Для композитів, наповнених CuO, встановлено наступні значення досліджуваних властивостей: $\sigma_{32} = 44,6$ МПа, $E = 4,6$ ГПа та $W = 4,2$ кДж/м². КМ, наповнені h-BN, характеризуються наступними фізико-механічними властивостями: $\sigma_{32} = 31,3 \dots 37,7$ МПа, $E = 4,9 \dots 6,4$ ГПа та $W = 4,2 \dots 4,4$ кДж/м². За такого вмісту WS₂ КМ відрізняється наступними показниками фізико-механічних властивостей: $\sigma_{32} = 48,8$ МПа, $W = 6,9$ кДж/м², $E = 3,7$ ГПа.

4.6.4. Експериментально досліджено теплофізичні властивості епокси-поліефірних композитних матеріалів. Констатовано, що за введення порошкоподібних матеріалів у кількості $q = 0 \dots 80$ мас.ч. теплостійкість, лінійна усадка, термічний коефіцієнт лінійного розширення та температура склування КМ змінюється. Встановлено, що при введенні $q = 60 \dots 80$ мас.ч. дисперсних часток h-BN та CuO композитні матеріали характеризуються оптимальними властивостями. Теплостійкість таких матеріалів становить $T = 360 \dots 361$ К і $T = 350 \dots 351$ К відповідно. КМ, наповнені CuO за такого вмісту, характеризуються показниками лінійної усадки – $\Delta l = 0,37 \dots 0,46$ %. Водночас, мінімальні значення лінійної усадки для композитних матеріалів,

наповнених h-BN, становлять $\Delta l = 0,10 \dots 0,14$ %. Для композитного матеріалу за вмісту слюди у кількості $q = 30 \dots 60$ мас.ч. отримали максимальні значення теплостійкості – $T = 358 \dots 359$ К та мінімальні значення лінійної усадки – $\Delta l = 0,13 \dots 0,14$ %. Для WS_2 встановлено, що максимальними показниками теплостійкості і мінімальними показниками лінійної усадки характеризується матеріал, за вмісту наповнювача $q = 5$ мас.ч. ($T = 344$ К, $\Delta l = 0,21$ %). При аналізі результатів дослідження фізико-механічних властивостей, теплостійкості та лінійної усадки встановлено, що подальші дослідження теплофізичних властивостей КМ, наповнених дисульфідом вольфраму не є доцільними. Визначено, що ТКЛР КМ, наповнених дисперсними частками, знижується, у порівнянні з ненаповненою епоксидно-поліефірною матрицею. Встановлено, що на досліджуваних температурних діапазонах матриця характеризується наступними значеннями ТКЛР: 1) $\Delta T = 303 \dots 323$ К – $\alpha = 2,4 \times 10^{-5}$ К⁻¹; 2) $\Delta T = 303 \dots 373$ К – $\alpha = 2,7 \times 10^{-5}$ К⁻¹; 3) $\Delta T = 303 \dots 423$ К – $\alpha = 4,0 \times 10^{-5}$ К⁻¹; 4) $\Delta T = 303 \dots 473$ К – $\alpha = 8,5 \times 10^{-5}$ К⁻¹. Для композитів, наповнених CuO, h-BN та слюдою отримали мінімальні значення ТКЛР за вмісту $q = 60 \dots 80$ мас.ч. (h-BN): 1) $\alpha = 0,2 \dots 0,5 \times 10^{-5}$ К⁻¹; 2) $\alpha = 0,7 \dots 0,8 \times 10^{-5}$ К⁻¹; 3) $\alpha = 1,2 \dots 2,3 \times 10^{-5}$ К⁻¹; 4) $\alpha = 3,3 \dots 5,9 \times 10^{-5}$ К⁻¹; $q = 60$ мас.ч. (CuO): 1) $\alpha = 1,7 \times 10^{-5}$ К⁻¹; 2) $\alpha = 1,7 \times 10^{-5}$ К⁻¹; 3) $\alpha = 2,5 \times 10^{-5}$ К⁻¹; 4) $\alpha = 5,9 \times 10^{-5}$ К⁻¹ та $q = 30 \dots 60$ мас.ч. (слюда) : 1) $\alpha = 0,8 \dots 0,9 \times 10^{-5}$ К⁻¹; 2) $\alpha = 0,8 \dots 1,2 \times 10^{-5}$ К⁻¹; 3) $\alpha = 2,1 \dots 2,5 \times 10^{-5}$ К⁻¹; 4) $\alpha = 5,2 \dots 5,8 \times 10^{-5}$ К⁻¹ відповідно. Також слід зазначити, що матеріали, наповнені слюдою, мають нижчий ТКЛР, ніж матеріали, наповнені h-BN та CuO. Встановлено, що температура склування дисперсних матеріалів, наповнених h-BN та CuO, має оптимальні значення також за вмісту наповнювачів $q = 60 \dots 80$ мас.ч.: T_c підвищилася від $T_c = 312^\circ\text{К}$ (матриця) до $T_c = 324 \dots 331^\circ\text{К}$ і $T_c = 351 \dots 358^\circ\text{К}$ відповідно. Температура склування композиту, наповненого слюдою, становить $T_c = 349^\circ\text{К}$ за вмісту наповнювача $q = 80$ мас.ч.

4.6.5. Методом ортогонального центрального композиційного планування експерименту визначено оптимальний вміст двокомпонентного

дисперсного наповнювача у епоксидно-поліефірному композиті з поліпшеними когезійними властивостями. Композицію слід формувати наступного складу: епоксидний олігомер ЕД-20 (100 мас.ч.), поліефірна смола ENYDYNE H 68372 TAE (10 мас.ч.), твердник ПЕПА (10 мас.ч.), твердник Butanox-M50 (1,5 мас.ч.), модифікатор 4,4-MDI (0,25 мас.ч.), основний наповнювач – слюда (20...30 мас.ч.), додатковий наповнювач – оксид міді (60 мас.ч.). Такий матеріал характеризується наступними властивостями: руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{зг} = 45,5...48,3$ МПа, показники теплостійкості – $T = 354...357$ К. Встановлено оптимальний вміст двокомпонентного полідисперсного наповнювача: слюда – 20...30 мас.ч., нітрид бору гексагональний – 40...60 мас.ч. Введення до складу композиту на основі епоксидно-поліефірного зв'язувача двокомпонентного полідисперсного наповнювача дозволяє значно підвищити покази модуля пружності при згинанні до $E = 7,2...7,6$ ГПа при незначному зниженні ударної в'язкості до $W = 4,6...4,8$ кДж/м². Отримані результати дозволяють створити матеріали з поліпшеними у комплексі показниками фізико-механічних властивостей. За рахунок застосування розроблених КМ при ремонті деталей суден, вузлів тертя машин та механізмів можливе збільшення їх терміну міжремонтного терміну та поліпшення експлуатаційних характеристик в цілому.

РОЗДІЛ 5

ТРИБОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИ-ПОЛІЕФІРНИХ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ ОПРОМІНЕНИХ УЛЬТРАФІОЛЕТОМ

На основі комплексних результатів дослідження розроблені нові епоксиполіефірні матеріали і покриття на їх основі, які відрізняються поліпшеними адгезійними, фізико-механічними і теплофізичними властивостями. Визначено вплив модифікатора метилендіфенілдіізоціанат та тривалості УФО на досліджувані властивості епоксиполіефірних композитів. Методом математичного планування експерименту оптимізовано вміст двокомпонентного бідисперсного наповнювача. Запропоновано склад і технологію формування ПКМ для підвищення показників надійності деталей технологічного устаткування. Додатково наведено результати порівняльних випробувань експлуатаційних характеристик розроблених покриттів і відомих матеріалів. Водночас слід зазначити, що проблема підвищення трибологічних характеристик композитів не втрачає своєї актуальності, оскільки такі матеріали широко використовують у різних галузях транспортних технологій.

5.1. Дослідження трибологічних властивостей епоксиполіефірних композитних матеріалів для використання у вузлах тертя засобів морського транспорту

На першому етапі досліджували трибологічні властивості композитних матеріалів на основі попередньо розробленої епоксиполіефірної матриці з двокомпонентним бідисперсним наповнювачем. Випробування зразків проводили при різних умовах – сухе тертя (без мащення) і в умовах впливу агресивного середовища (морської води) [159]. Встановлено, що показники коефіцієнту тертя та температури в області дотикання площин досліджуваних КМ значно відрізняються між собою. Це очевидно, оскільки при механічній

взаємодії двох різних тіл відбувається виділення тепла та нагрівання пари тертя в цілому. При проведенні дослідження матеріалу у агресивному середовищі рідина змочує поверхню тертя, що суттєво впливає на її охолодження і, як наслідок, на триботехнічні властивості.

Встановлено (рис. 5.1, крива 2; табл. 5.1), що при сухому терті показник температури дослідного зразка у області механічної взаємодії поверхонь різко зростає із збільшенням шляху тертя. Максимальне значення становить – $T_k = 366...369$ К. Водночас температура у області тертя при випробовуванні розробленого КМ з частками двокомпонентного наповнювача у середовищі морської води є стабільною і становить – $T_k = 295...298$ К. Коефіцієнт тертя при випробовуванні композиту без рідини становить $f = 0,33...0,35$. При терті у середовищі морської води – $f = 0,08...0,09$, що є у 3...4 рази нижчим.

Слід також звернути увагу на шлях притирання. Помітно, що динаміка коефіцієнту тертя впродовж випробування за різних умов є приблизно однаковою і змінюється до відстані $L = 5500...6000$ м. Зазначимо, що амплітуда значень коефіцієнту тертя при випробовуванні у середовищі морської води є нижчою, що свідчить про вплив змочування поверхонь та відведення температури.

Відповідно до наведеного вище можна констатувати, що важливими факторами, що визначають показники трибологічних властивостей КМ є: середовище тертя, змочування його поверхні (повітря чи рідинне середовище) та, як наслідок, температура у області тертя.

Цікавими є результати аналізу поверхні досліджуваних КМ після випробування методом оптичної та електронної мікроскопії. Аналізували світлини робочих поверхонь зразків, які знімали фотокамерою із розширювальною здатністю 13 MegaPixels при збільшенні у $\times 2$ рази. Проводили порівняння робочої поверхні вихідного зразка (рис. 5.2, а) та КМ після випробування (рис. 5.2, б, в). Умови формування КМ та вміст компонентів є ідентичним.

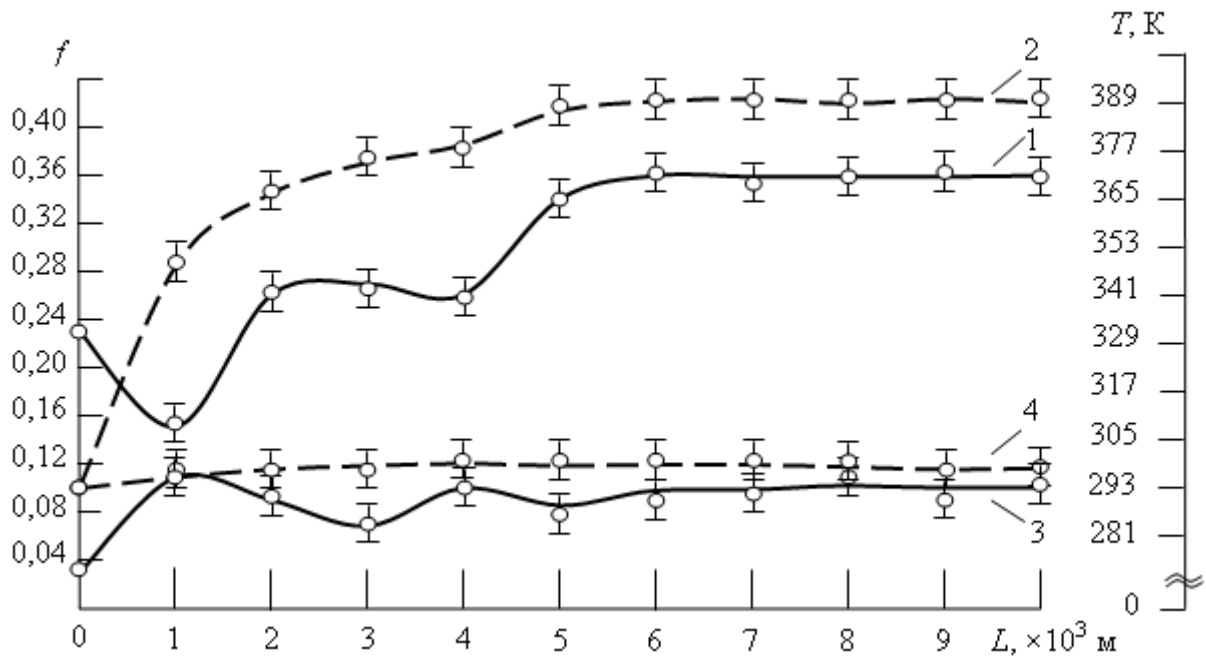


Рис. 5.1. Залежність коефіцієнту тертя (f) і температури в області тертя (T_k) від шляху випробовування матеріалів: 1 – коефіцієнт тертя при випробовуванні без застосування рідини; 2 – температура у області тертя при випробовуванні без застосування рідини; 3 – коефіцієнт тертя при випробовуванні у середовищі морської води; 4 – температура у області тертя при випробовуванні у середовищі морської води.

Таблиця 5.1

Трибологічні властивості КМ

Параметри	Випробовування КМ в умовах	
	сухого тертя	середовища морської води
Момент M , Н \times м	1,72...1,78	0,41...0,46
Коефіцієнт тертя f	0,33...0,35	0,08...0,09
Температура T_k , К	366...369	295...298
Шлях припрацювання L , м	5500...6000	5500...6000
Інтенсивність зносу I_m , мг/км	4,3...5,3	0,10...0,15

На світлині зразка, який не піддавали тертю (рис. 5.2 а), помітні хаотично поширені лінії та нерівності поверхні. Очевидно, що такі дефекти пов'язані з умовами формування матеріалу, внаслідок чого утворюється шорстка поверхня. Це підтверджує результати дослідження, наведені на рис. 5.1,

стосовно значних показників шляху притирання матеріалу, а також положення молекулярно-механічної теорії тертя про вплив шорсткості на трибологічні властивості КМ. Під час припрацювання на початковому етапі відбувається зріз мікронерівностей, як показано на рис. 5.2, а, – при цьому показники коефіцієнта тертя різко спадають, а потім починають зростати. Далі поверхні тертя вигладжуються, притираються, в результаті чого їх триботехнічні показники стають стабільними, що підтверджено динамікою кривих на рис. 5.1.



Рис. 5.2. Світлини поверхонь зразків при збільшенні у $\times 2$ рази: а) у вихідному стані; б) після випробовування при сухому терті; в) після випробовування у середовищі морської води.

Аналіз світлин КМ після випробування (рис. 5.2 б, в) дозволив виявити помітно виражені доріжки тертя та включення наповнювачів. Слід зазначити, що на рис. 5.2, б, де зразки випробовували при сухому терті, поверхня є рівномірною, що підтверджено показниками коефіцієнта тертя та інтенсивності зносу при даних умовах випробувань. Водночас, аналізуючи світлину на рис. 5.2, в, констатували наявність включень темно жовтого кольору. Очевидно, що це є результатом взаємодії при терті системи «контртіло – композитний матеріал – агресивне середовище». Контртіло виготовлене зі сталі, а при терті відбувається зношування його поверхневого

шару. За рахунок вибіркового перенесення та адгезійної взаємодії металеві частки зносу залишаються між поверхнею КМ і контртіла. Слід зазначити, що випробовування матеріалу проводили у агресивному середовищі морської води, яке насичене солями. Під час випробувань дослідного зразка іони часток металу у області тертя взаємодіють із іонами Оксигену, внаслідок чого відбувається процес окиснення поверхні самого металу. Це підтверджує теорію вибіркового перенесення та утворення третього тіла між поверхнями у області тертя.

Цікавим є більш детальне дослідження поверхні тертя зразків методом оптичної мікроскопії. Тому для підтвердження вище наведених припущень досліджували поверхню зразків при збільшенні у $\times 100$ та $\times 200$ разів. Отримані світлини наведено на рис. 5.3.

На світлинах КМ, який не випробовували (рис. 5.3 а, б), помітно поширення мікронерівностей по поверхні зразка, що підтверджує аналіз отриманих світлин при збільшенні в $\times 2$ рази. Присутні мікрозаглиблення та мікровиступи, які є причиною шорсткості поверхні КМ.

На рис. 5.3, в, г зображено зразки, які досліджували в умовах сухого тертя, як і на рис. 5.2, б, присутні рівномірно поширені лінії тертя припрацьованої поверхні. Зокрема, видно включення наповнювача оксиду міді, які розміщені по всій площі поверхні тертя зразка. У той же час слід зауважити на яскравих бликах, помітних на світлинах. Зумовлено це тим, що пучок світла, який направляють у металографічному мікроскопі на досліджувану поверхню, віддзеркалюється саме завдяки включенням наповнювача, що підтверджує його безпосередню участь у терті. Тобто, враховуючи антифрикційні властивості часток наповнювача, можна констатувати про його суттєвий вплив на трибологічні показники КМ, у комплексі. Аналізуючи світлини поверхні КМ, які випробовували у середовищі морської води (рис. 5.3, д, е), візуально спостерігали лінії тертя, інтенсивність яких є меншою, порівняно з описаними вище досліджуваними зразками. Також лінії відрізняються плавністю переходів, що підтверджує різницю отриманих показників властивостей КМ, наведених на рис. 5.1.

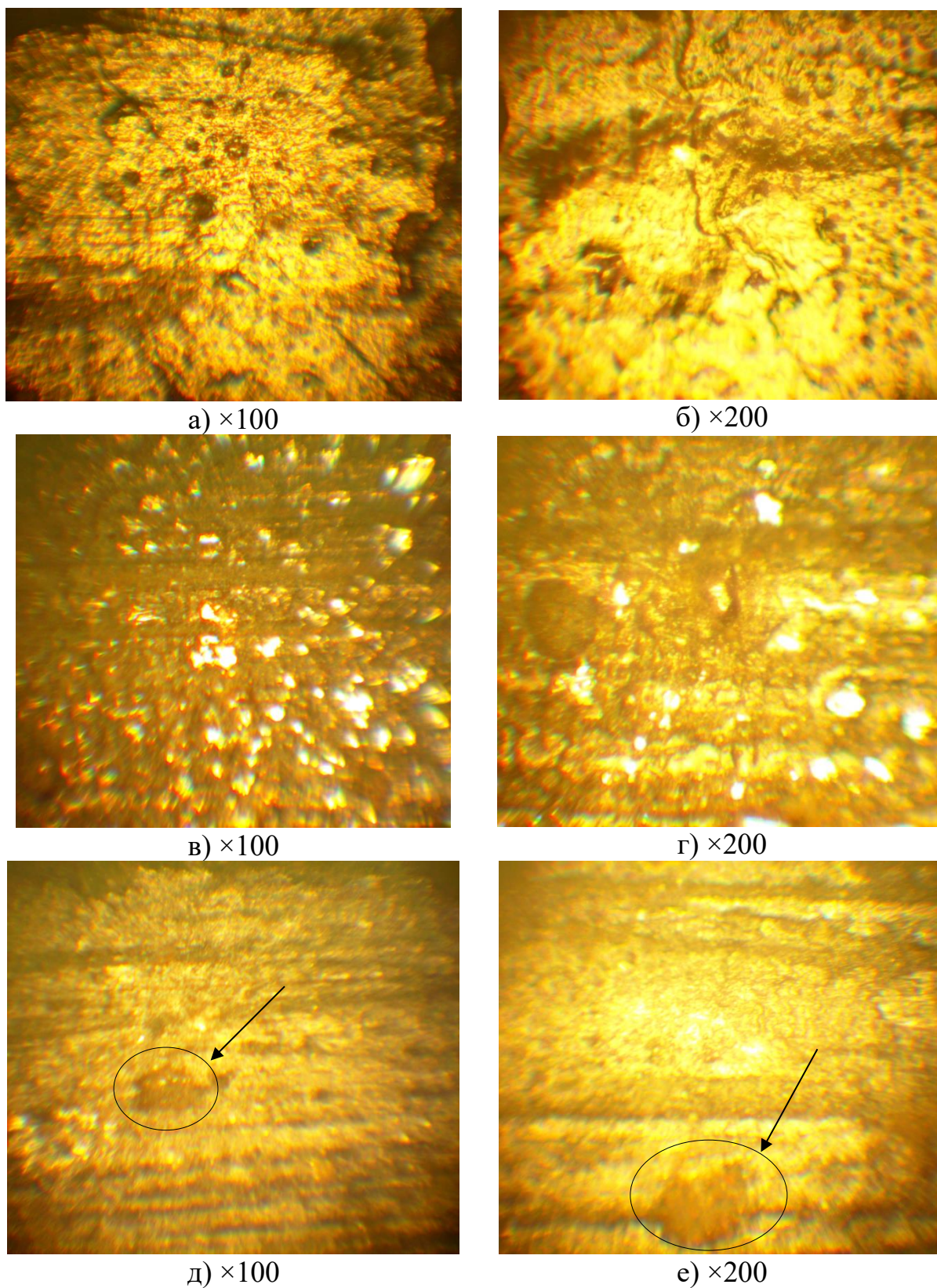


Рис. 5.3. Світлини поверхні зразків, отримані за допомогою металографічного мікроскопа, при збільшенні $\times 100$ та $\times 200$: а), б) КМ у вихідному стані; в), г) КМ після випробовування при сухому терті; д), е) КМ після випробовування у середовищі морської води.

Водночас, на світлинах (рис. 5.3, д, е) присутні включення, що очевидно є продуктом взаємодії металу з агресивним середовищем, які також спостерігали на попередніх світлинах (рис. 5.2, в), отриманих методом оптичної мікроскопії.

Перебіг процесів взаємодії металевого контртіла з композитом при терті та агресивним середовищем більш детально можна проаналізувати, використовуючи результати досліджень за допомогою скануючого мікроскопа. Він автоматично дозволяє отримати елементний склад поверхні дослідного зразка після випробування та порівняти його з вихідним КМ. Аналізували мікроструктуру поверхні КМ у вихідному стані та після тертя у різних умовах у діапазоні збільшення $\times 50 \dots \times 500$ разів (рис. 5.4-5.6).

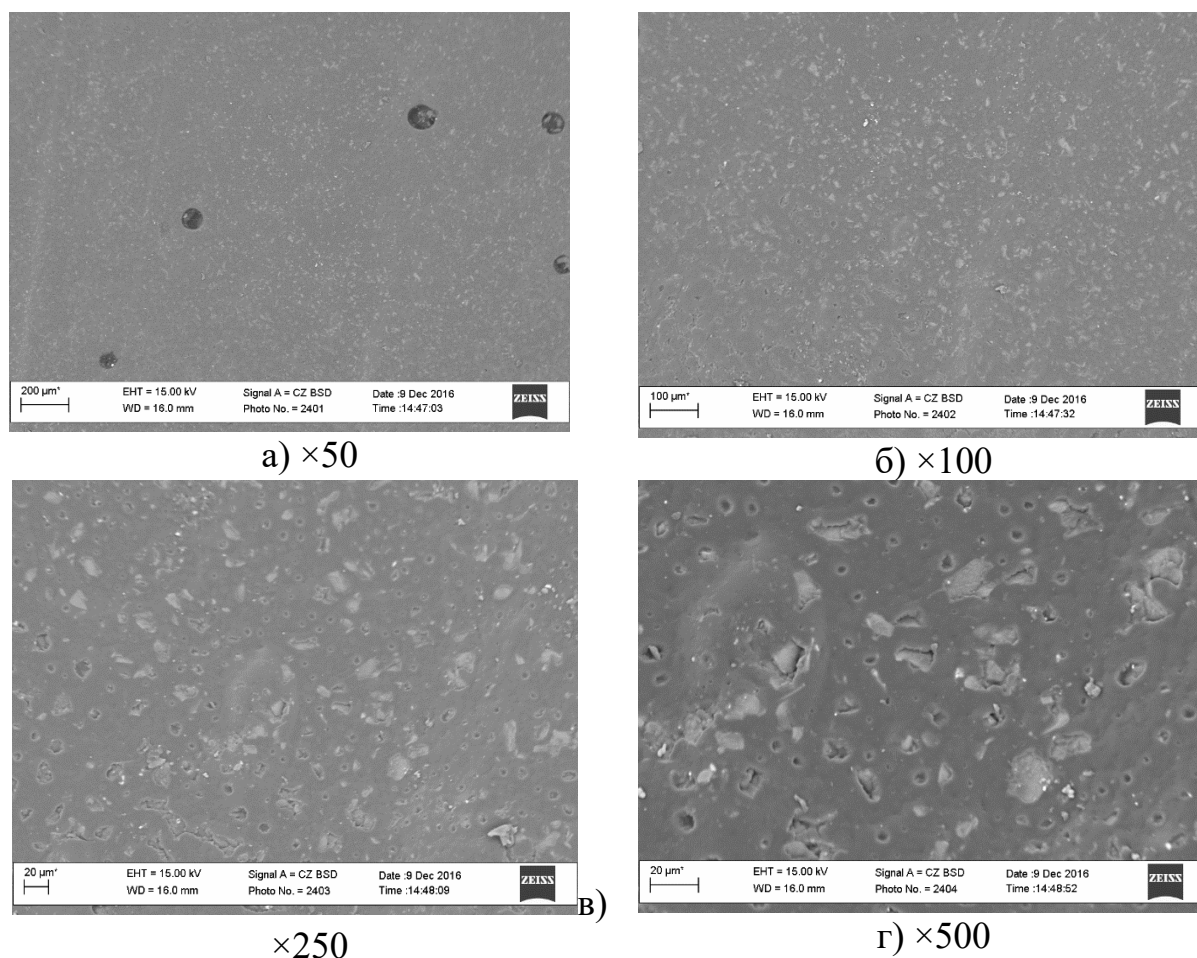


Рис. 5.4. Мікроструктура поверхні зразка у вихідному стані, отримана за допомогою скануючого мікроскопа, у діапазоні збільшення $\times 50 \dots \times 500$ разів

На поверхні вихідного зразка (рис. 5.4, а) при збільшенні в $\times 50$ разів спостерігали повітряні включення, які виникли при формуванні КМ. На рис. 5.4, б-г чітко видно включення часток наповнювача, які розміщені по всій площині. При цьому вони утворюють мікронерівності на поверхні композиту, що експериментально підтверджено результатами дослідження, показаними на рис. 5.4, г.

На світлинах поверхні зразків після сухого тертя (рис. 5.5) спостерігали включення білого кольору, які ілюструють частки наповнювача, що безпосередньо розташовані у області тертя. Зокрема, це добре помітно на рис. 5.5, в, г при збільшенні у $\times 250$ та $\times 500$ разів. Також на світлинах видно направлені доріжки тертя, які є рівномірними. Водночас, якщо детально розглянути мікроструктуру поверхні, зображену на рис. 5.5, г, при збільшенні в $\times 500$ разів, можна констатувати розтріскування та викришування КМ. Очевидно, вплив підвищеної температури при сухому терті призводить до деструкційних процесів та руйнування поверхні композиту. У свою чергу це призводить до того, що елементи КМ, які відокремлюються у процесі тертя, потрапляють у область тертя між досліджуваним матеріалом і контртілом, забезпечуючи підвищення показників коефіцієнту, моменту тертя та інтенсивності зносу. Це підтверджено попередніми результатами дослідження, показаними на рис. 5.1 (крива 1, 2).

Мікроструктура поверхні тертя зразка після випробування у агресивному середовищі наведена на рис. 5.6. Спостерігали задири, утворені під час тертя (рис. 5.6, б). Очевидно це пов'язано із дефектами при формуванні зразків, які яскраво виражені на рис. 5.6, а. Також слід звернути увагу на те, що матеріал випробовували у середовищі морської води, яка насичена солями, і може містити включення, при попаданні яких у область тертя виникає ймовірність утворення заглиблень. Однак, загалом, при детальному огляді поверхні, особливо при збільшенні в $\times 250$ і $\times 500$ разів, можна стверджувати про безпосередню участь наповнювачів, які знаходяться на поверхні, у процесі тертя. Зокрема, відсутні виражені лінії тертя та наслідки розтріскування КМ.

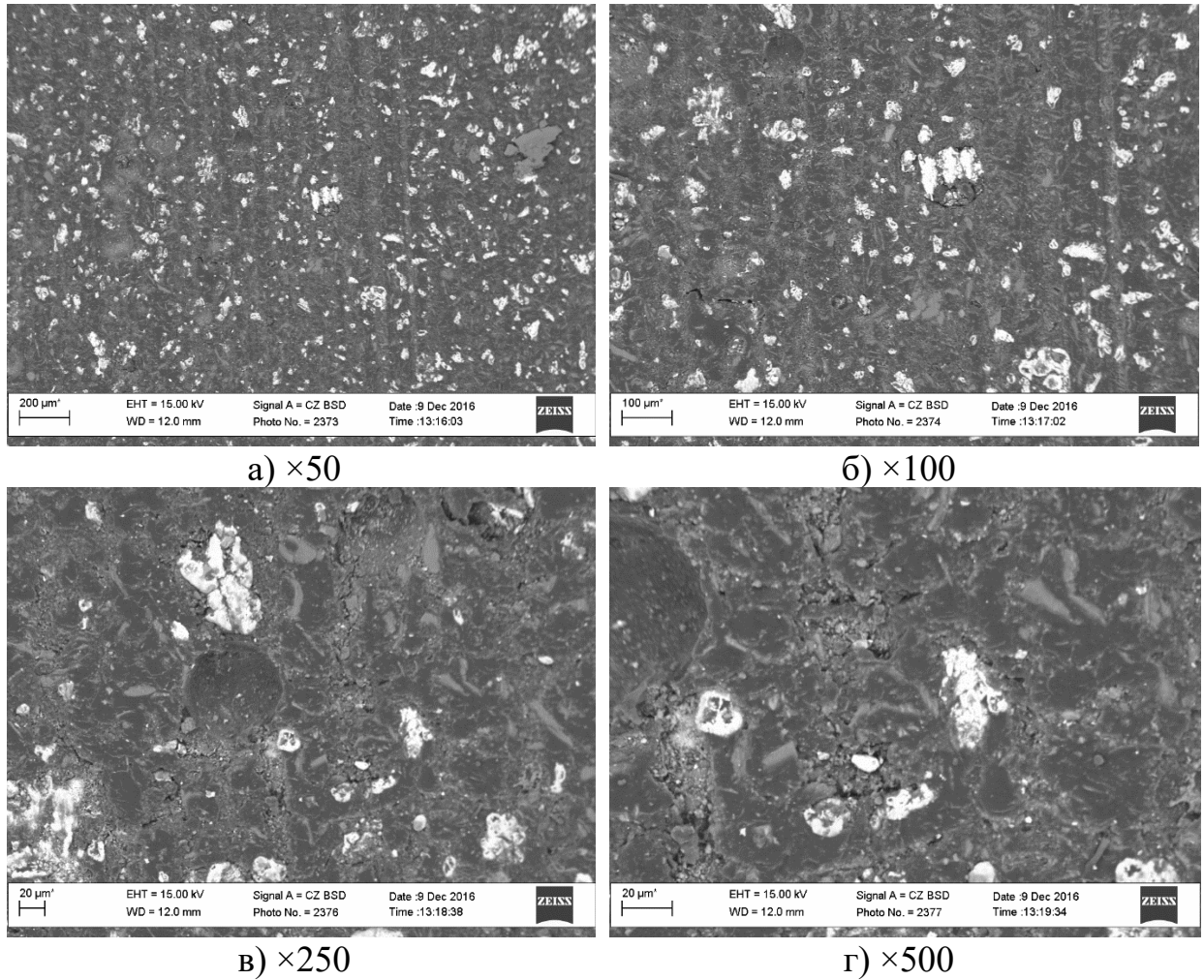


Рис. 5.5. Мікроструктура поверхні тертя зразка після випробування при сухому терті, отримана за допомогою скануючого мікроскопа, у діапазоні збільшення $\times 50 \dots \times 500$ разів.

Це підтверджує припущення про те, що важливим фактором при терті КМ є наявність охолодження, де теплота із області контакту через досліджуваний зразок і контртіло відводиться середовищем. За рахунок цього температура у області тертя не перевищує $T = 295$ К (рис. 5.1, крива 4). Це позитивно впливає на зносостійкість розробленого композиту та показники коефіцієнту тертя (рис. 5.1, табл. 5.1).

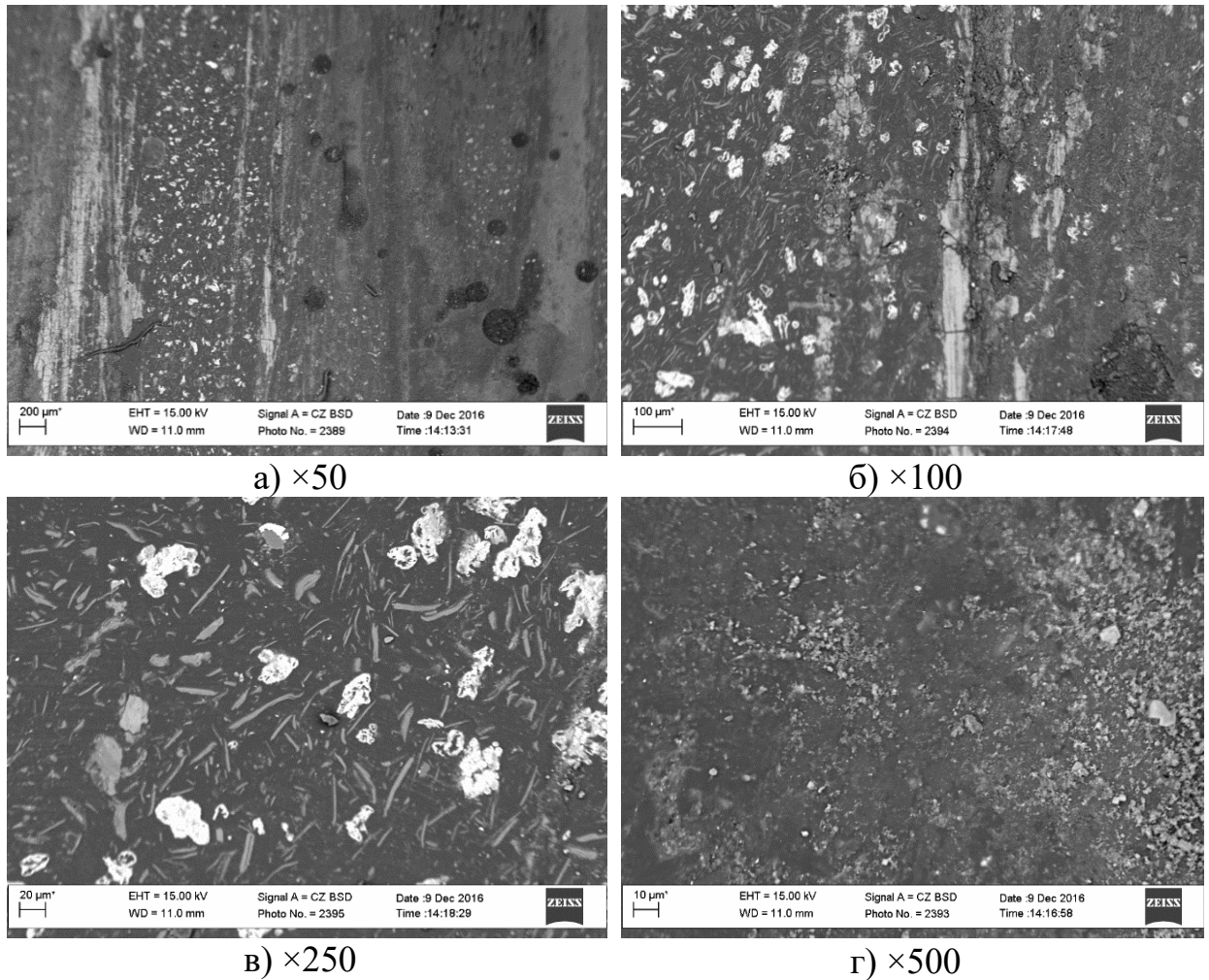


Рис. 5.6. Мікроструктура поверхні тертя зразка після випробування у агресивному середовищі, отримана за допомогою скануючого мікроскопа, у діапазоні збільшення $\times 50 \dots \times 500$ разів.

Далі за допомогою рентгенівського мікроаналізу досліджували елементний склад поверхонь КМ у різних точках. Місцезнаходження досліджуваних спектрів на поверхні зразка наведено рис. 5.7. Елементний склад спектрів наведено у табл. 5.2.

Відповідно до методики дослідження електронно-мікроскопічним методом неелектропровідних об'єктів, на поверхню шліфів напиляють електропровідні матеріали: вуглець, алюміній, золото, срібло. У даному випадку поверхню напиляли золотом.

Слід зазначити, що Карбон є складовою матриці, тому очевидним є те, що при мікроаналізі поверхні максимальний відсоток серед усіх елементів містить С.

Аналізуючи отримані дані хімічного складу спектру 1 (табл. 5.2), який охоплює максимальну площу вихідної поверхні КМ, встановили наявність таких елементів: С, О, Al, Si, К. Ваговий вміст хімічних елементів Al (1,46%), Si (2,26%), К (0,86%) відображає розміщення на поверхні зразка часток наповнювача мікрослюди. Відповідно до даних фірми виробника, як зазначено у методиці, він містить найбільший відсоток таких компонентів як SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O . Водночас вагова частка Карбону займає більшу площу поверхні (73,03%), який, як зазначено вище, є складовою матриці.

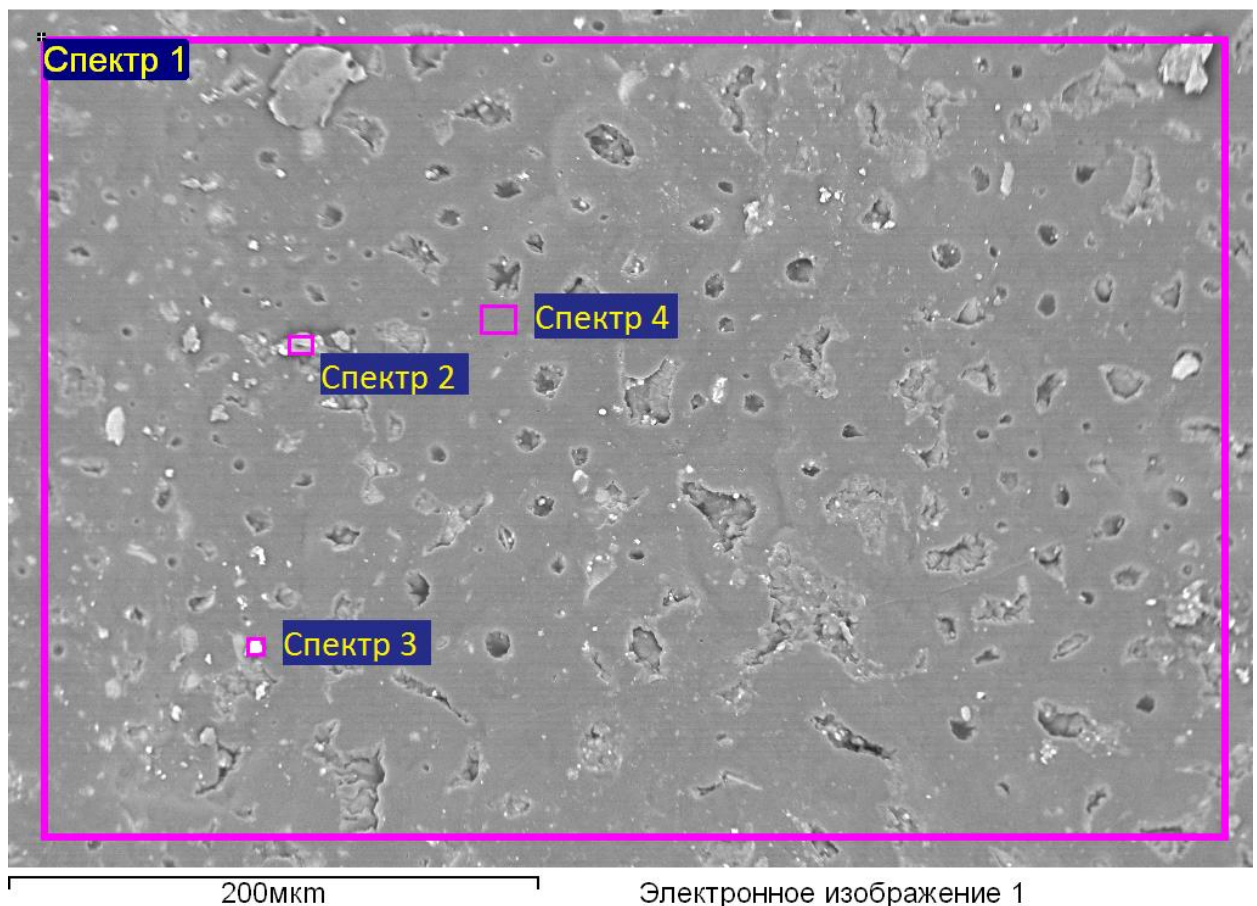


Рис. 5.7. Розташування точок на поверхні вихідного зразка при дослідженні спектрів елементного складу на скануючому мікроскопі.

На спектрі 3 спостерігали наявність елементу Cu (57,16%) на поверхні КМ, який є складовим наповнювача CuO. Однак слід констатувати про його розташування під шаром матриці, оскільки його наявність не впливає на хімічний склад елементів, які відображаються на спектрі 1.

Спектр 4 розміщений в області, де відсутні включення і підтверджує те, що ваговий відсоток вмісту Карбону відноситься до складової матриці.

На рис. 5.8 наведено спектри характерного рентгенівського випромінювання, за якими визначали елементний склад поверхневого шару. Відомо [180], що за енергії зондуючого електронного пучка 20 кеВ, область генерації основної маси фотонів (90%) міститься у шарі товщиною до 3 мкм на поверхні зразка. Глибина емісії фотонів визначається також їх поглинанням в поверхневому шарі матеріалу і залежить від їх енергії. Формування піків елементів на початку свідчить про розміщення елементів безпосередньо на поверхні зразка. Зі спектрів 1, 2 (рис. 5.8) помітно, що елементи наповнювача мікрослюди розміщені ближче до поверхні КМ, а CuO – у підповерхневому шарі. На спектрі 3 (рис. 5.8), показано, що елементи Cu розміщується як за мінімальної енергії електронного пучка, так і при подальшому її збільшенні. Це підтверджує попередні припущення щодо розміщення оксиду міді у приповерхневому шарі КМ, як показано під час аналізу поелементного складу.

На рис. 5.9 наведено розподіл хімічних елементів на поверхні вихідного зразка. Помітно розміщення кожного елементу всією площиною. Це свідчить про те, що матеріал відзначається підвищеними тиксотропними характеристиками і відповідно поліпшеною когезійною міцністю, позаяк наповнювачі рівномірно розподілені за об'ємом.

Додатково, для підтвердження отриманих результатів аналізу вихідного матеріалу дослідили бічну поверхню вихідного зразка. Результати дослідження наведено на рис. 5.10-5.12 та у табл. 5.3. При аналізі елементного складу по усій площині досліджуваної поверхні (рис. 5.10, спектр 1) встановлено, що ваговий вміст елементів Al, Si, K, Cu значно підвищився.

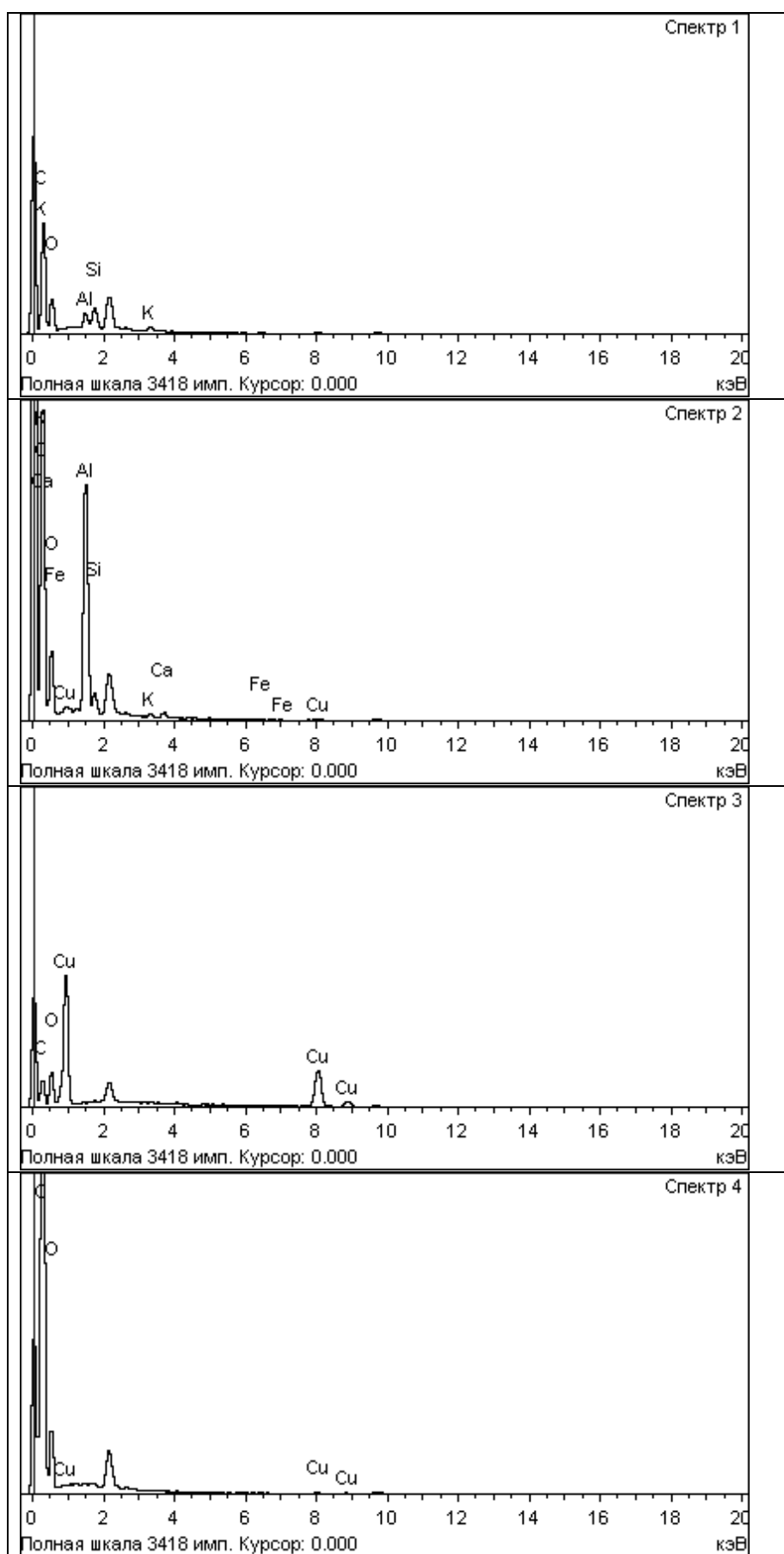


Рис. 5.8. Спектры поэлементного хімічного складу на поверхні вихідного зразка при дослідженні у різних точках

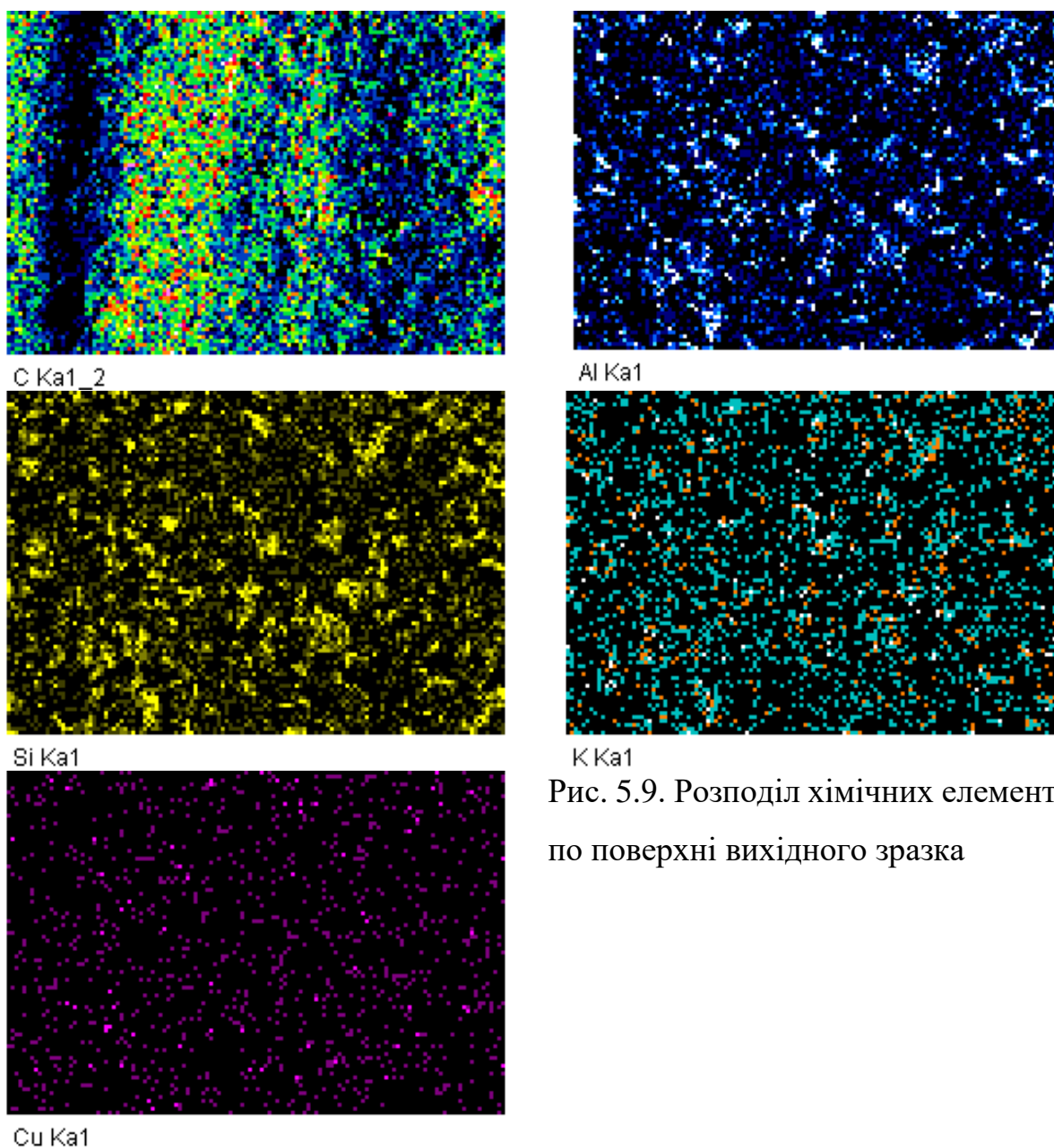


Рис. 5.9. Розподіл хімічних елементів по поверхні вихідного зразка

Водночас, пропорційно цьому зменшився ваговий вміст напиленого матеріалу. Це можна пояснити тим, що після формування КМ бічні поверхні були попередньо механічно оброблені для створення повноцінної форми. Мікроріз поверхні дослідного зразка дозволив отримати елементний склад у приповерхневому шарі, який відрізняється підвищеним вмістом наповнювачів та підтверджує результати попередніх досліджень. Водночас, відзначено наявність усіх хімічних елементів, з яких складаються добавки (Cl, K, Fe). Зокрема, елементний склад спектру 2 (табл. 5.3) вказує на включення наповнювача CuO на поверхні КМ, яке показано на рис. 5.10 – ваговий вміст

становить 66,21%. Спектр 4 відображає вміст мікрослюди, яку помітно на рис. 5.10. Спектр 3 – матрицю із незначним вмістом двокомпонентного наповнювача.

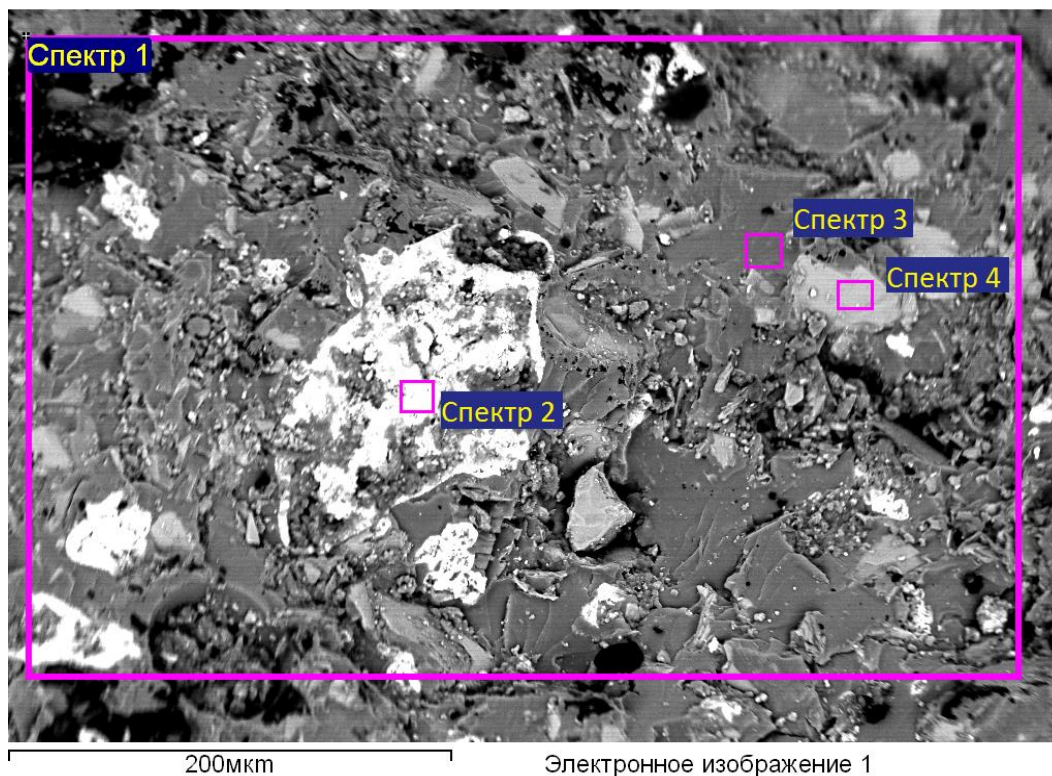


Рис. 5.10. Розташування точок (спектрів) на бічній поверхні вихідного зразка

Таблица 5.3

Хімічний склад бічної поверхні вихідного КМ у різних точках

Елемент	Спектр 1		Спектр 2		Спектр 3		Спектр 4	
	Ваго- вий %	Атом- ний%	Ваго- вий %	Атом- ний%	Ваго- вий %	Атом- ний%	Ваго- вий %	Атом- ний%
C K	68,90	78,51	18,21	42,92	73,33	79,69	29,74	46,65
O K	19,95	17,07	15,58	27,58	23,56	19,22	18,72	22,05
Al K	2,32	1,18	-	-	0,63	0,31	14,99	10,47
Si K	3,43	1,67	-	-	1,06	0,49	20,88	14,01
Cl K	0,59	0,23	-	-	-	-	-	-
K K	1,57	0,55	-	-	-	-	10,63	5,12
Ca K	0,77	0,26	-	-	-	-	-	-
Fe K	-	-	-	-	-	-	5,04	1,70
Cu L	2,46	0,53	66,21	29,50	1,42	0,29	0,00	0,00
У сумі	100,00		100,00		100,00		100,00	

Спектри поелементного хімічного складу на поверхні зразка наведено на рис. 5.11. Вміст елементів зосереджений на початку графіку при незначній енергії впливу, що свідчить про їх розміщення безпосередньо на поверхні КМ.

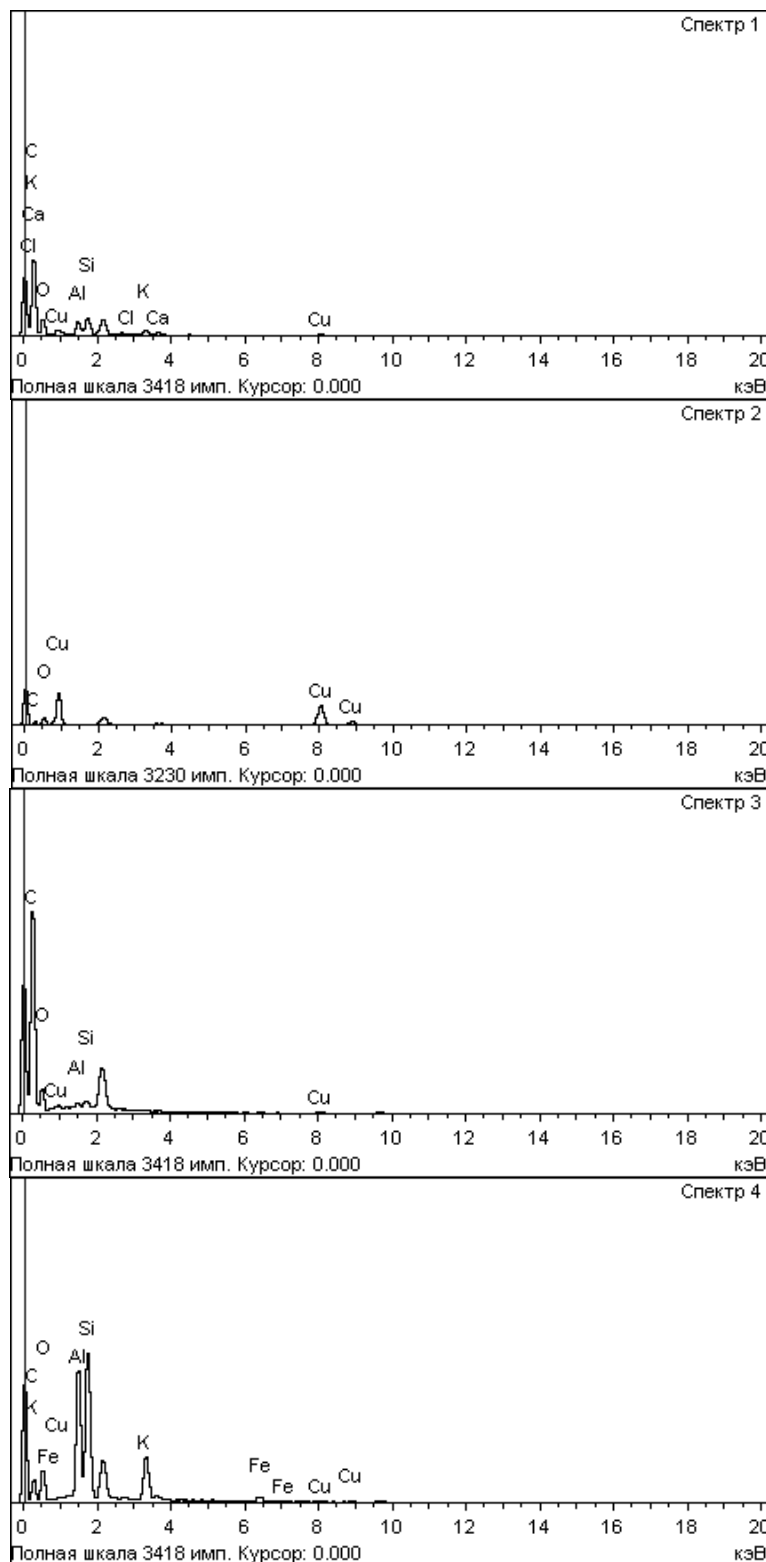


Рис. 5.11. Спектри поелементного хімічного складу на бічній поверхні зразка при дослідженні у різних точках.

Розподіл хімічних елементів по бічній поверхні вихідного зразка наведено на рис. 5.12.

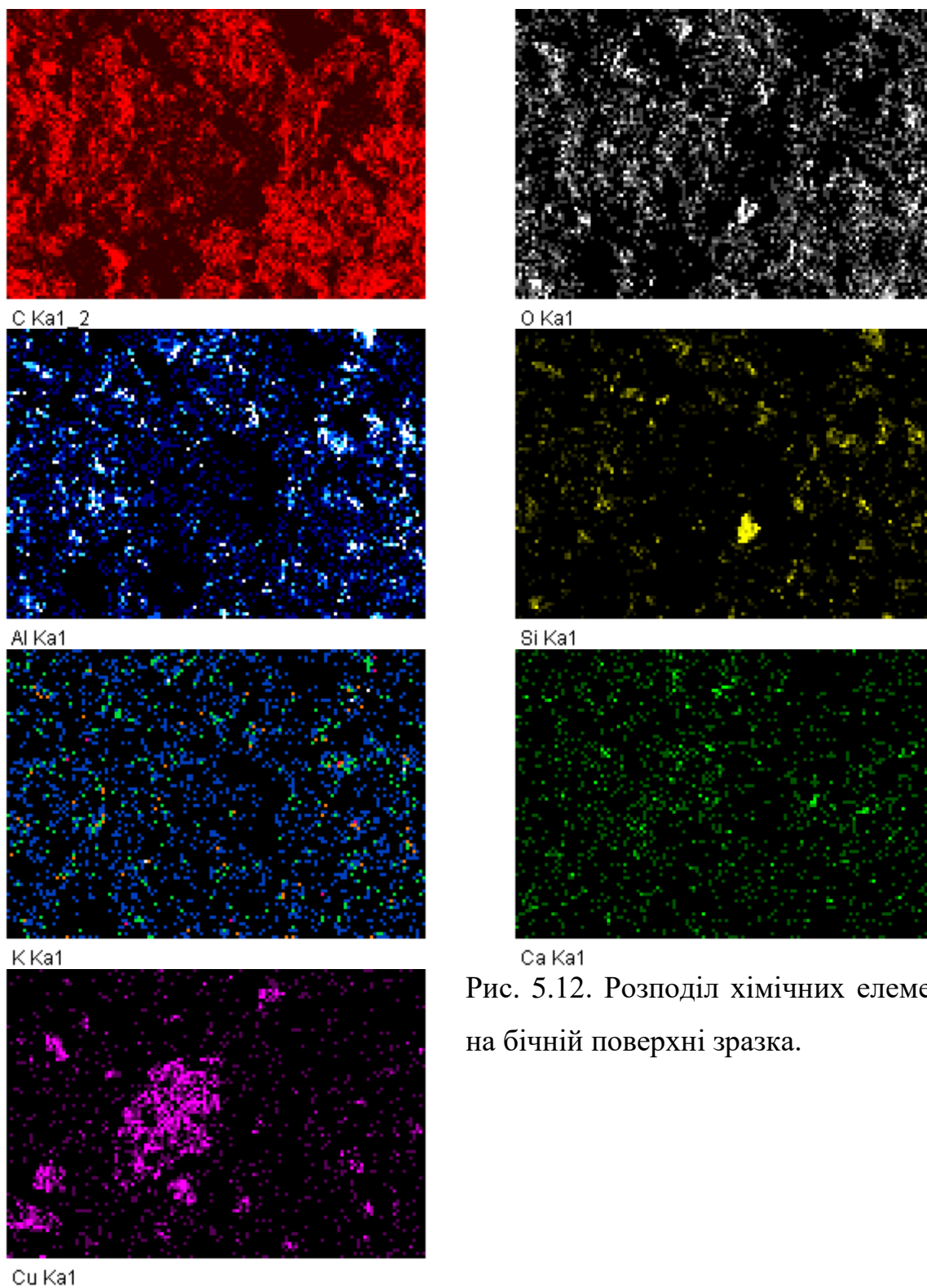


Рис. 5.12. Розподіл хімічних елементів на бічній поверхні зразка.

Слід зауважити, що розміщення часток CuO по площині зразка є вираженим. Зважаючи на антифрикційні властивості міді, це свідчить про її

безпосередню участь у терті, що є суттєвим при отриманні трибологічних характеристик КМ у комплексі.

На наступному етапі досліджували поелементний склад поверхні КМ після випробування в умовах сухого тертя. Розташування спектрів на дослідній поверхні зразка наведено на рис. 5.13.

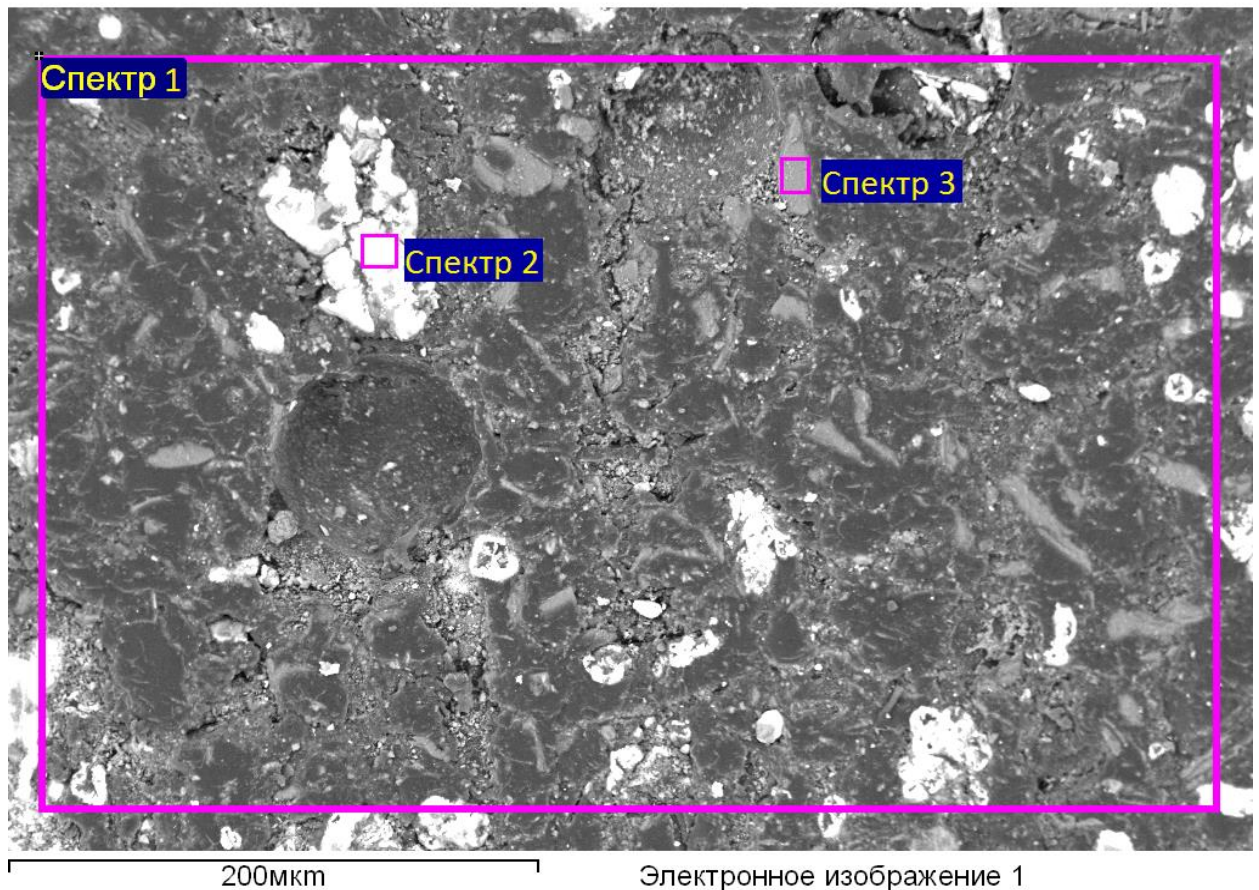


Рис. 5.13. Розташування спектрів на поверхні зразка, який випробовували при сухому терті.

Аналізуючи отримані дані (табл. 5.4) встановили, що спектр 1 має ваговий вміст Карбону С – 62,87%. Порівняно із вихідним матеріалом отримане значення є нижчим (73,03%). Це свідчить про те, що під час етапу притирання КМ відбувається зріз шару полімеру, вирівнювання мікронерівностей, що забезпечує безпосередню участь у процесі тертя часток наповнювачів. Ваговий вміст Купруму становить 6,27%, який, порівняно із вихідним матеріалом (табл. 5.2), на загальній поверхні був відсутній. Вміст Al

збільшився від 1,46% до 2,13%, К – від 0,84% до 1,3%, Si – від 2,26% до 2,98 %. Тобто, при терті даного композиту визначено робочий режим із сталим коефіцієнтом тертя та температурою. Водночас слід зазначити наявність включення Феруму (3,43%) на поверхні після випробовування. Оскільки тертя відбувається у парі з контртілом, яке виготовлено зі сталі, то очевидно, що під час механічного впливу відбувається їх взаємодія з наступним перенесенням часток металу на поверхню КМ. При цьому слід відмітити, що максимальні показники включення Fe отримано у області спектру 2 (рис. 5.13). Відповідно до даних, наведених у табл. 5.4, помітно, що область спектру 2 відповідає часткам Купруму наповнювача (53,46%). Тому можна зробити висновок про отримання ефекту часткового перенесення при терті оксиду міді і заліза.

Таблиця 5.4.

Хімічний склад поверхні КМ, який випробовували при сухому терті

Елемент	Спектр 1		Спектр 2		Спектр 3	
	Ваговий %	Атомний%	Ваговий %	Атомний%	Ваговий %	Атомний%
C K	62,87	75,68	13,65	31,73	11,11	17,25
O K	20,72	18,72	19,99	34,89	50,98	59,41
Al K	2,13	1,14	2,73	2,83	12,36	8,54
Si K	2,98	1,53	3,47	3,45	16,44	10,92
Cl K	0,30	0,12	-	-	-	-
K K	1,30	0,48	1,19	0,85	5,91	2,82
Fe K	3,43	0,89	5,52	2,76	3,19	1,07
Cu L	6,27	1,43	53,46	23,50	0,00	0,00
У сумі	100,00		100,00		100,00	

Однак, зважаючи на те, що частки мікрослюди також мають у складі елемент Ферум, розглянемо більш детально розміщення атомів Fe на поверхні за спектрами, які зображені на рис. 5.14. З отриманих даних помітно, що основна частка Fe знаходиться у верхньому шарі поверхні тертя. Далі за ним розміщений елемент Cu. Це підтверджує вище наведені припущення та теорію вибіркового перенесення контактуючих матеріалів при терті.

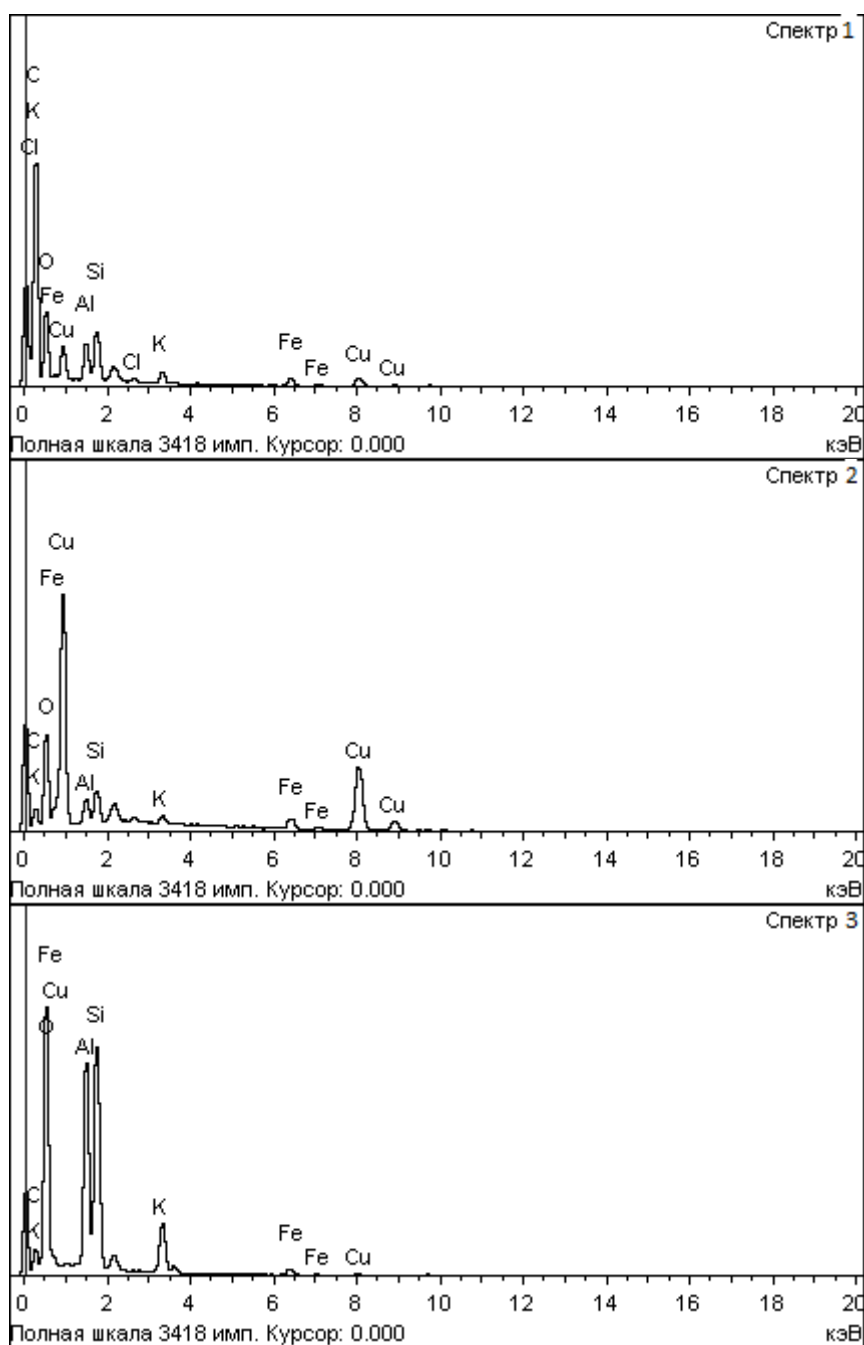


Рис. 5.14. Спектри поелементного хімічного складу на поверхні зразка при дослідженні у різних точках.

Розподіл хімічних елементів по поверхні тертя зразка, який випробовували при сухому терті, наведено на рис. 5.15. Аналіз розподілу елементів Феруму дозволяє стверджувати про його розташування по усій поверхні, що також додатко підтверджує попередні припущення.

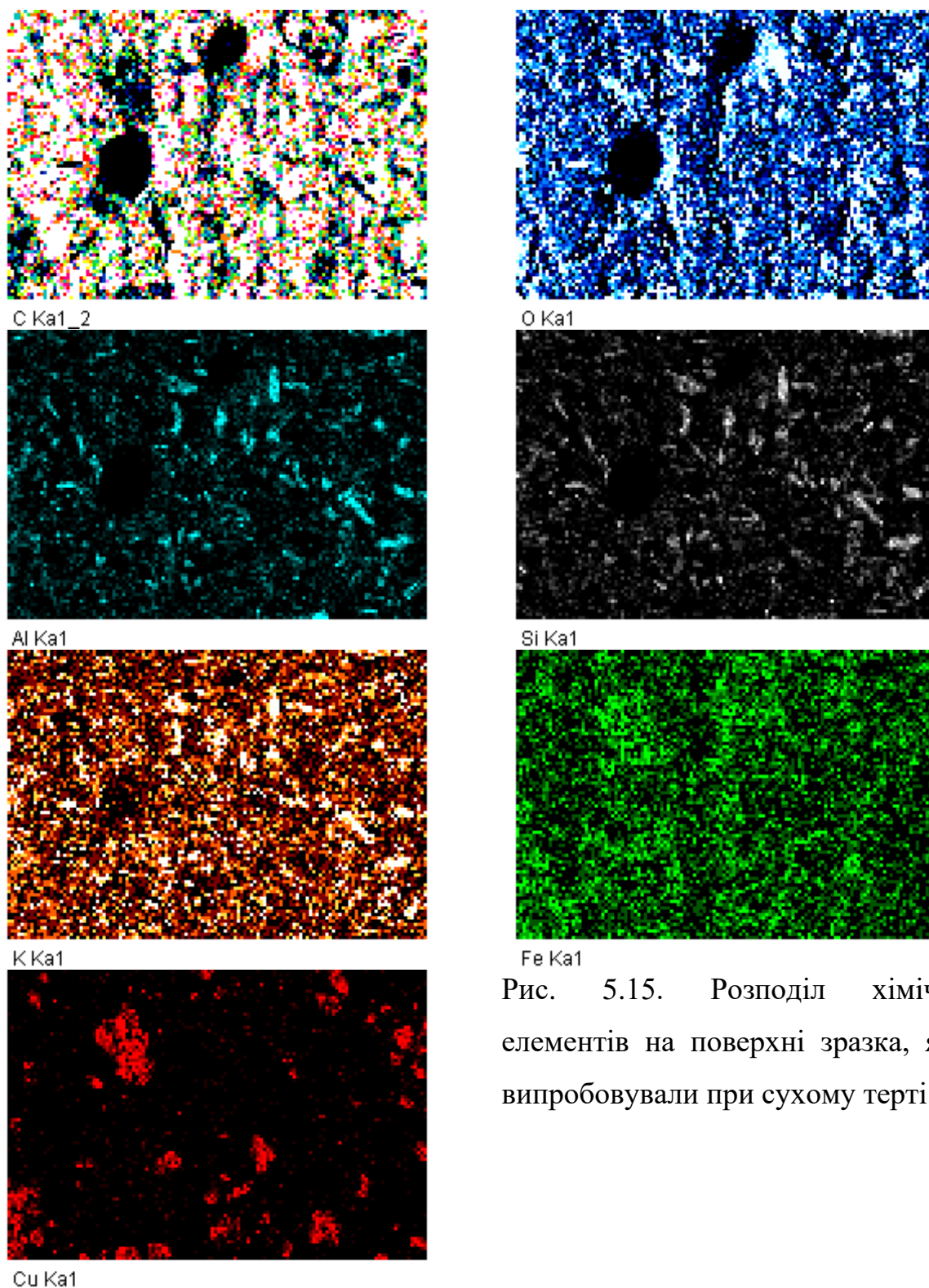


Рис. 5.15. Розподіл хімічних елементів на поверхні зразка, який випробовували при сухому терті.

Далі досліджували поелементний склад поверхні тертя КМ, який випробовували у агресивному середовищі морської води. Розташування досліджуваних спектрів наведено на рис. 5.16. Аналізуючи дані, наведені у табл. 5.5, встановили мінімальну вагову частку Карбону (тобто матриці) серед

досліджуваних поверхонь та максимальні показники вмісту Феруму (4,02%) і Оксигену (21,09%). Аналогічно до попередніх результатів можна стверджувати, що має місце ефект часткового перенесення при терті. Водночас, можна припустити про участь у частковому перенесенні часток оксидів заліза, оскільки, як було зауважено вище, відбувається взаємодія системи «сталь-агресивне середовище». Зокрема, інтенсивність зносу КМ та коефіцієнт тертя у даному випадку є мінімальними (рис. 5.1, табл. 5.1). Тому можна зробити припущення, що відбувається пасивація металу (контртіла), тобто утворення на поверхні тонкого захисного шару із плівок оксидів при дії окиснювача (агресивного середовища), який захищає КМ від корозії. Наявність такої плівки сприяє утворенню третього тіла між сталевим контртілом та композитним матеріалом, що підвищує триботехнічні характеристики пари тертя. Зокрема, на дослідній поверхні (табл. 5.5, спектр 1) серед досліджуваних матеріалів вміст Купруму є максимальним – 9,74%, що дозволяє отримати мінімальний знос КМ під час випробовування.

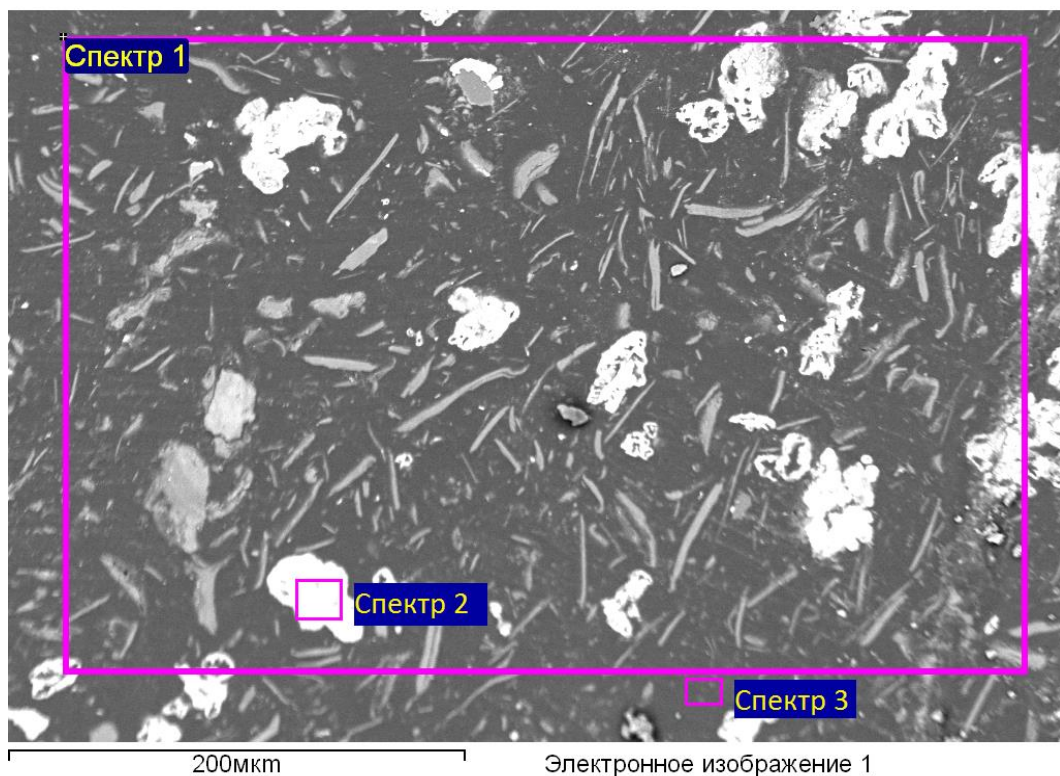


Рис. 5.16. Розташування спектрів на поверхні тертя зразка, який випробовували у агресивному середовищі морської води.

Спектри поелементного хімічного складу поверхні зразка після випробування у агресивному середовищі морської води наведено на рис. 5.17. На спектрі 1 можна спостерігати наявність елементів Феруму, Карбону, Купруму, Алюмінію, що підтверджує припущення про утворення ефекту пасивації та участь антифрикційних наповнювачів у процесі тертя.

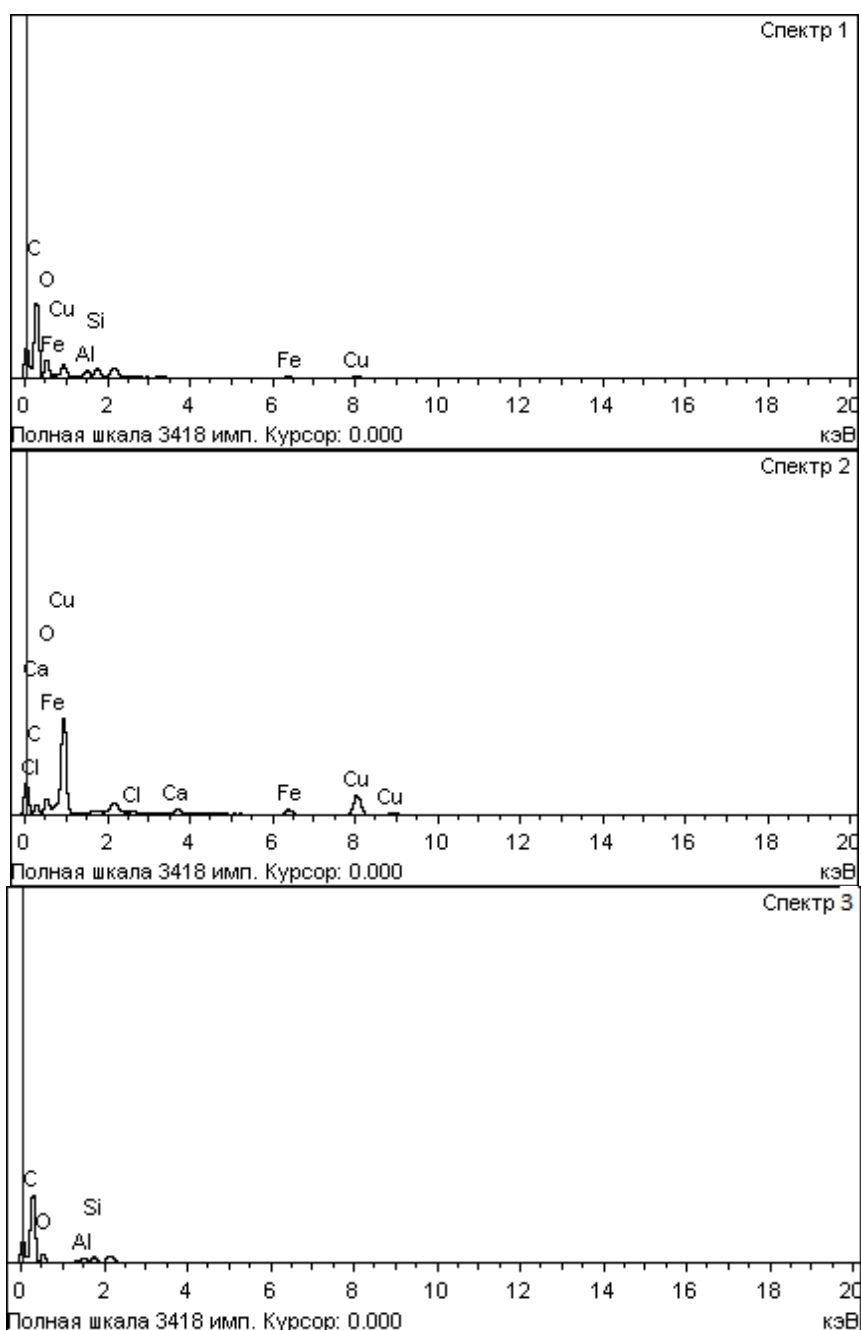


Рис. 5.17. Спектри поелементного хімічного складу поверхні зразка, який випробовували у агресивному середовищі морської води.

Таблиця 5.5

Хімічний склад поверхні КМ, який випробовували у агресивному середовищі морської води.

Елемент	Спектр 1		Спектр 2		Спектр 3	
	Ваговий %	Атомний %	Ваговий %	Атомний %	Ваговий %	Атомний %
C K	61,82	75,57	14,03	37,87	73,64	79,94
O K	21,09	19,36	11,08	22,45	22,21	18,10
Al K	1,21	0,66	-	-	1,66	0,80
Si K	2,12	1,11	-	-	2,48	1,15
Cl K	-	-	0,85	0,78		
Ca K	-	-	2,04	1,65		
Fe K	4,02	1,06	7,36	4,27		
Cu L	9,74	2,25	64,64	32,97		
У сумі	100,00		100,00		100,00	

Розподіл хімічних елементів на поверхні тертя КМ, який випробовували у середовищі морської води, наведено на рис. 5.18. Помітно, що поверхня рівномірно насичена наступними елементами: C, Al, Si, Fe та Cu.

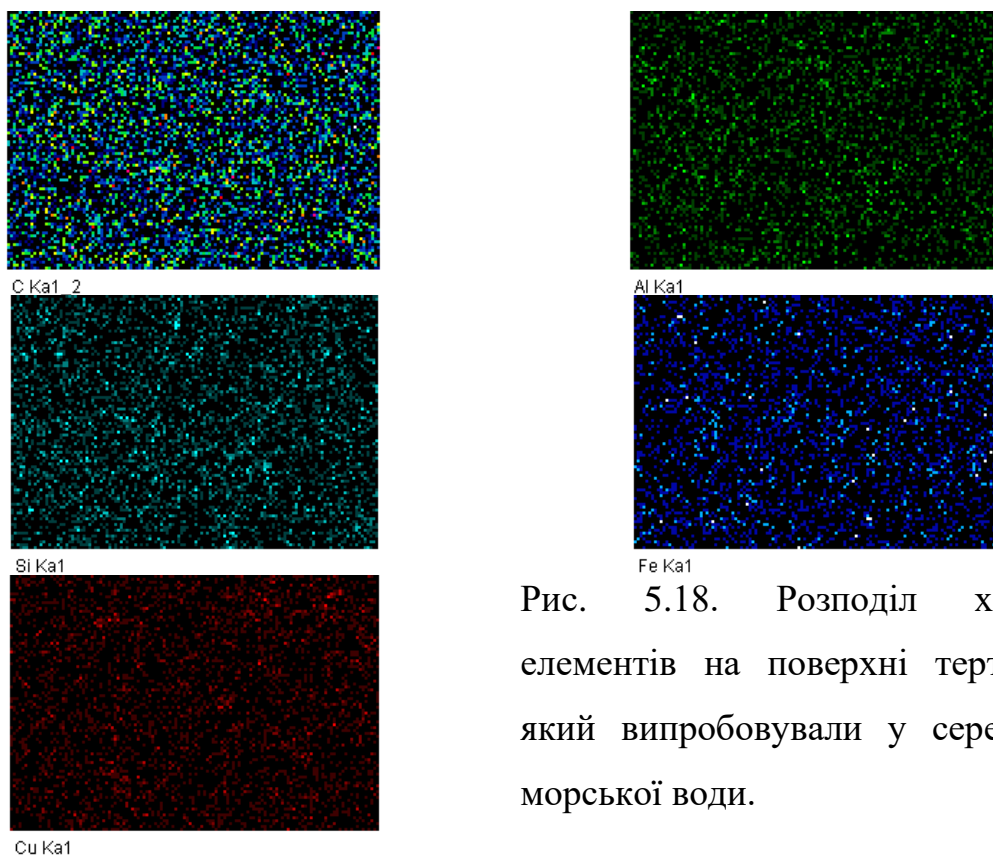


Рис. 5.18. Розподіл хімічних елементів на поверхні тертя КМ, який випробовували у середовищі морської води.

Отже, при дослідженні трибологічних властивостей розробленого матеріалу встановлено, що важливим є шорсткість поверхні, наявність антифрикційних наповнювачів, можливість відведення теплоти із області тертя, природа середовища, у якому працює пара тертя, наявність ефекту часткового перенесення. Зокрема, важливе значення у процесі тертя має оксидна плівка, яка утворює ефект пасивації, що приводить до поліпшення трибологічних властивостей композиту. Формування розробленого матеріалу та використання його у парах тертя дасть можливість зменшити витрати на подолання сил тертя, підвищити зносостійкість деталей та механізмів і, як наслідок, продовжити їх надійність та довговічність.

5.2. Дослідження трибологічних властивостей двокомпонентного бідисперсного епокси-поліефірного композитного матеріалу для його використання у вузлах тертя засобів морського транспорту

Для створення ПКМ із наперед заданими антифрикційними властивостями комплексно проаналізовано всі етапи процесу їх формування та тертя. На початковому етапі проводили дослідження трибологічних властивостей КМ на основі комбінованої епокси-поліефірної матриці з двома наповнювачами різної дисперсності [181]. Зразки випробовували за різних умов: сухе тертя (без мащення) і у мастильному середовищі. В результаті експерименту спостерігали поліпшення значення коефіцієнту тертя, що приводить до зниження енергетичних втрат при випробуванні даного матеріалу. Також встановлено, що за умов випробування КМ у середовищі мастила показники температури в області контакту рухомих спряжених поверхонь знижується. Це свідчить про те, що при випробуванні композиту у мастилі пара «контртіло – зразок» розділена шаром рідкого матеріалу, який зменшує тертя між дотичними поверхнями та відводить від них теплоту.

Слід відмітити, що, випробовуючи КМ в мастилі, спостерігали стабільність температури в області тертя (рис. 5.19, крива 4; табл. 5.6).

Амплітуда значень температури коливалась в межах $T_k = 294 \dots 295$ К. Це можна пояснити утворенням плівки з мастильного матеріалу, яка формується на дотичних пари тертя і забезпечує екранування щодо проникнення тепла в поверхневі шари композиту.

Водночас, на початковому етапі дослідження трибопари в середовищі мастила, спостерігали зниження коефіцієнта тертя при проходженні шляху $L = 1250 \dots 1500$ м (рис. 5.19, крива 3). Очевидно, що це пов'язано зі зменшенням шорсткості поверхні композиту у процесі випробовування при питомому навантаженні $p = 1$ МПа. При цьому шлях припрацювання становить $L = 1500 \dots 2000$ м, коефіцієнт тертя $f = 0,03 \dots 0,04$. Також слід зазначити, що інтенсивність зносу КМ при випробовуванні в мастильному матеріалі та сухому терті значно відрізняється і становить $I_m = 0,25 \dots 0,30$ мг/км порівняно з $I_m = 4,3 \dots 5,3$ мг/км відповідно.

На шляху припрацювання $6000 \dots 10000$ м спостерігали, на нашу думку, змішане тертя. В результаті часткового видавлювання мастила в місцях найбільших нерівностей відбувається контакт поверхонь тертя, внаслідок чого, при домінуючому прояві граничного та напівсухого режимів мащення відбувається руйнування граничної плівки. Це призводить місцями до безпосереднього контакту тіла з контртілом, що супроводжується явищами схоплювання, заїдання, задирами на поверхні КМ. Дані явища ускладнюють перебіг процесів припрацювання пари тертя, позаяк продукти трибодиструкції утворюють на поверхні композиту мікрочастки, які можуть виступати абразивом. Підтвердженням є підвищення показників трибологічних властивостей КМ, який випробовували у мастильному середовищі (рис. 5.19, крива 3) на вищезазначеному інтервалі шляху тертя.

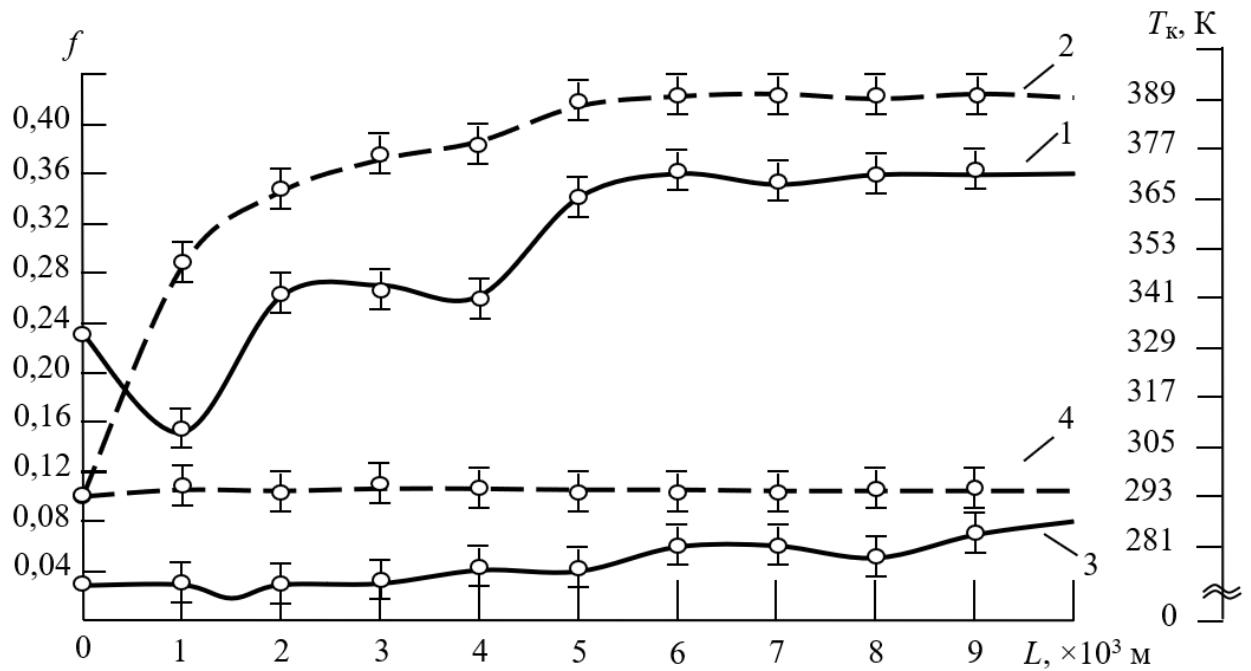


Рис. 5.19. Залежність коефіцієнту тертя і температури в області тертя від шляху випробовування композитних матеріалів: 1 – коефіцієнт тертя при випробовуванні без застосування рідини; 2 – температура у області тертя при випробовуванні без застосування рідини; 3 – коефіцієнт тертя при граничному мащенні; 4 – температура у області тертя при граничному мащенні.

Таблиця 5.6

Трибологічні властивості КМ

Параметри	Випробовування КМ в умовах	
	сухого тертя	тертя з мащенням
Момент M , Н×м	1,72...1,78	0,15...0,22
Коефіцієнт тертя f	0,33...0,35	0,03...0,04
Температура T_k , К	366...369	294...295
Шлях припрацювання L , м	5500...6000	1500...2000
Інтенсивність зносу I_m , мг/км	4,3...5,3	0,25...0,30

Для підтвердження теорії щодо підвищення показів коефіцієнту тертя на шляху притирання $L = 6000...10000$ м внаслідок збільшення ступеня шорсткості поверхні композитного матеріалу через явища схоплювання, задири, заїдання, було проведено аналіз світлин та фрактограм досліджуваних поверхонь. На першому етапі експерименту проводили порівняння світлин

зразка до випробування (рис. 5.20, а) та після випробування (рис. 5.20, б, в). Слід зазначити, що дослідні зразки виготовлені за однакових технологічних умов та мають однаковий вміст компонентів. На світлині (рис. 5.20, а) помітно, що область тертя КМ до випробування має нерівну поверхню. Виражені відбитки від виходу повітря на поверхню композиту, що обумовлено технологічними параметрами процесу формування. Також слід враховувати, що у якості одного із наповнювачів використовували амфотерний оксид двовалентного Купруму. При формуванні такої композиції відбуваються складні фізико-хімічні і фізичні процеси, які включають відновлення поверхневих шарів, насичення поверхні металів атомами, що входять до складу полімеру, додаткове структуроутворення полімеру.



а)



б)



в)

Рис. 5.20. Світлини поверхонь зразків при збільшенні у $\times 2$ рази: а) у вихідному стані; б) після випробування при сухому терті; в) після випробування у мастильному середовищі.

На початковому етапі припрацювання досліджуваного зразка спостерігали механічний контакт контртіла з мікронерівностями поверхні з початковою шорсткістю. Оскільки, як зазначалось вище, при виконанні експерименту використовували відносно невисоке питоме навантаження, то проміжок часу, при якому параметри початкової шорсткості поверхні КМ змінюються, і

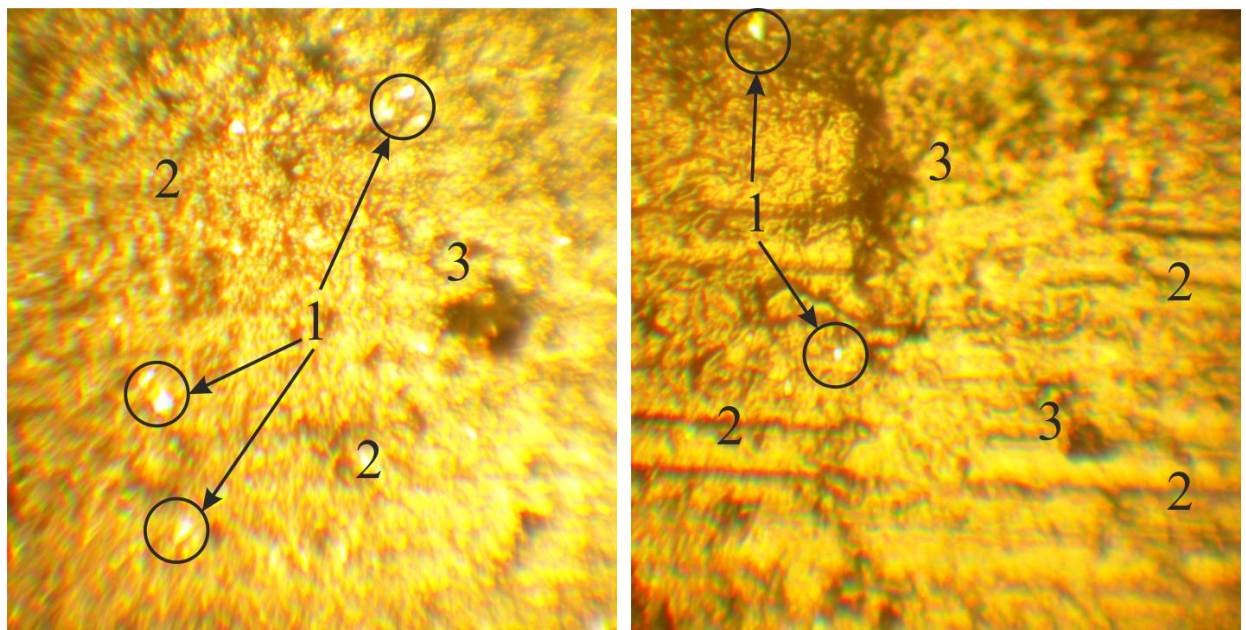
утворюється матеріал з експлуатаційною шорсткістю, супроводжується пониженням показників коефіцієнту тертя. Після припрацювання зразка і встановлення експлуатаційної шорсткості триботехнічні показники стають стабільними, що підтверджено результатами дослідження, наведеними на рис. 5.19.

Як відомо, введення наповнювачів в полімерну матрицю приводить до утворення в системі фазової гетерогенності, що сприяє швидшому припрацюванню. Забезпечується одночасний вплив властивостей окремих компонентів композитного матеріалу, що зумовлює підвищення сумарного ефекту завдяки такій взаємодії. Аналізуючи світлини після випробування при сухому терті та незалежно з мастильним матеріалом (рис. 5.20, б, в) виявлено дисперсні частки наповнювачів на поверхні КМ. Тверді включення рівномірно розподілені в композиті і тому сприймають навантаження та у подальшому передають його матриці. Матриця у даному випадку є демпфером, знижуючи при цьому контактний тиск на виступи тертьових поверхонь. Також врахуємо наявність доріжок тертя на зразках після випробування в обох випадках. За їх візуальним оглядом можна стверджувати, що інтенсивність зносу при випробуванні без мащення вища, ніж при терті у мастильному середовищі, що підтверджено експериментально (табл. 5.6). Слід зазначити, що фактична площа контакту при сухому терті більша, ніж при терті з мастильним матеріалом. Проте в обох випадках створюється оптимальний мікрорельєф поверхонь й утворюються зносостійкі вторинні структури.

Розглянемо більш детально мікрорельєф робочих поверхонь при випробуванні в мастилі. На рис. 5.21 наведено фрактограми дослідних зразків при збільшенні у $\times 100$ та $\times 200$ разів. Під час аналізу зламів КМ після тертя в мастильному матеріалі виявлено виражену гетерогенність матриці. Включення наповнювачів рівномірно розподілені в області тертя зразка (рис. 5.21, а). При збільшенні $\times 100$ на світлинах мікроструктури поверхні помітні яскраві елементи (1, рис. 5.21), які очевидно є дисперсними частками слюди. Позаяк, кристали слюди-мусковіту є оптично двовісними, тобто

спостерігається подвійне променезаломлення. Тому, це підтверджує вплив частинок слюди на перебіг процесу тертя.

На світлинах мікроструктури поверхонь зношення в результаті випробування антифрикційних властивостей КМ наявні виражені лінії тертя (див. 2 на рис. 5.21). Глибина занурення борозен є незначною, тому можна констатувати про твердість приповерхневого шару, що зменшує інтенсивність зносу композиту під час випробування в мастильному матеріалі.



а) $\times 100$

б) $\times 200$

Рис. 5.21. Світлини поверхонь дослідних зразків зроблених на металографічному мікроскопі при збільшенні $\times 100$ та $\times 200$ разів після випробування у мастильному середовищі.

Також при аналізі світлин виявлено пошкодження мікроструктури, які утворилися внаслідок захоплення та перенесення матеріалу матриці (див 3 на рис. 5.21). Наявність цих пошкоджень поверхні пояснює припущення щодо підвищення показів коефіцієнту тертя на шляху $L = 6000 \dots 10000$ м при випробуванні в мастильному середовищі. Це призводить до збільшення шорсткості поверхні досліджуваного матеріалу, що негативно впливає на трибологічні властивості пари тертя.

На наступному етапі дослідження композиту, який випробовували у мастильному матеріалі, проводили на скануючому електронному мікроскопі (SEM). Використання SEM дає здатність спостерігати топографію твердого тіла зі збільшенням і глибиною різкості, які значно перевершують відповідні показники оптичних мікроскопів.

У скануючому електронному мікроскопі досліджувана поверхня опромінюється тонкофокусованим електронним пучком, який може розгортатися в растр на поверхні зразка. В результаті взаємодії електронного пучка з досліджуваним зразком виникають вторинні електрони, відбиті електрони, характеристичне рентгенівське випромінювання, Оже-електрони і фотони різних енергій. Вони використовуються для визначення характеристик об'єкта (елементного складу, топографії поверхні, кристалічної орієнтації та ін.) [182].

Діелектричні матеріали, якими є досліджувані композити, складно випробовувати з використанням SEM. При потраплянні електронного зонда на поверхню діелектрика із-за відсутності стікання заряду накопичуються поглинені електрони, що призводить до появи заряджених областей. При наступному скануванні ці заряджені області можуть в нерегулярний спосіб відхиляти первинний пучок, що призводить до похибки отримання достовірної інформації експерименту. Крім того, наявність поверхневого заряду суттєво змінює вторинну електронну емісію. Даний ефект нівелюється шляхом нанесення на поверхню зразка струмопровідного покриття, зокрема напиленням золота. Критерієм вибору золота, як матеріалу для напилення є отримання максимальної кількості вторинних електронів. Ґрунтуючись на розгляді фізичних аспектів вторинної електронної емісії, рекомендували при напиленні формувати шар з товщиною 8...10 нм, що забезпечує максимальну електронну емісію. Мікроаналіз проводили двома способами – точково і скануванням по поверхні тертя вздовж обраного напрямку у діапазоні збільшення $\times 50 \dots \times 500$ разів.

Слід зазначити, що вищий середній атомний номер елементу забезпечує утворення більшої кількості вторинних електронів розсіювання зі зразка. Це приводить до утворення яскравого зображення для таких матеріалів, що дає змогу вже на першому етапі дослідження якісно визначити розташування елементів на поверхні КМ [183].

При аналізі мікроструктури поверхонь вихідного (рис. 5.22) зразка та КМ, який випробовували при сухому терті (рис. 5.23), виявлено, що система є гетерогенною, дисперсні наповнювачі рівномірно розподілені у об'ємі композиту. Це підтверджує участь часток слюди та CuO у терті. На світлинні поверхні зразка при сухому терті спостерігали процеси зношування КМ.

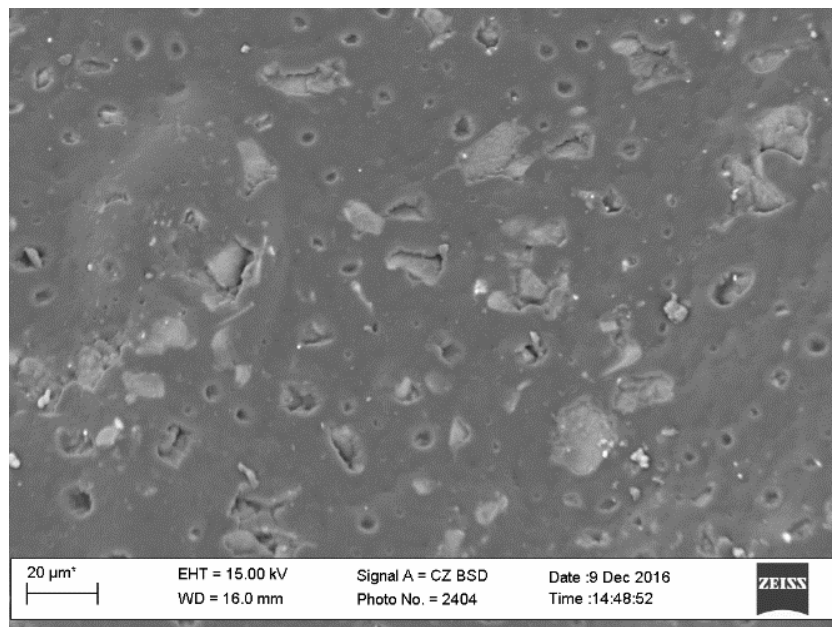


Рис. 5.22. Мікроструктура поверхні зразка у вихідному стані, зроблена за допомогою скануючого електронного мікроскопу у діапазоні збільшення $\times 500$ разів

Наявні процеси руйнування і виділення матеріалу з поверхні матриці, які виникли внаслідок заїдання та задирів. Щодо характеру їх поширення, то вони не знаходяться безпосередньо навколо дисперсних часток. Це дає можливість стверджувати про ефективність міжфазової взаємодії наповнювачів із матрицею при структуроутворенні КМ та їх міцне зчеплення згідно з

молекулярною теорією адгезії. Відповідно до цієї теорії, для забезпечення високої адгезійної міцності контактуючих поверхонь матриці та дисперсних наповнювачів необхідна присутність на поверхнях хімічно активних, полярних або здатних поляризуватися груп. Водночас на світлині вихідної поверхні зразка (рис. 5.22) наявні сферичні дефекти, які формуються при неповній дегазації композиції при полімеризації.

Аналіз мікроструктур поверхні зразків, які випробували без мащення (рис. 5.23) і у мастильному матеріалі (рис. 5.24), дозволяє стверджувати, що яскравіші області мікроструктури поверхні можна віднести до елемента Си, а темніші – до Карбону (відповідно до їх атомних номерів).

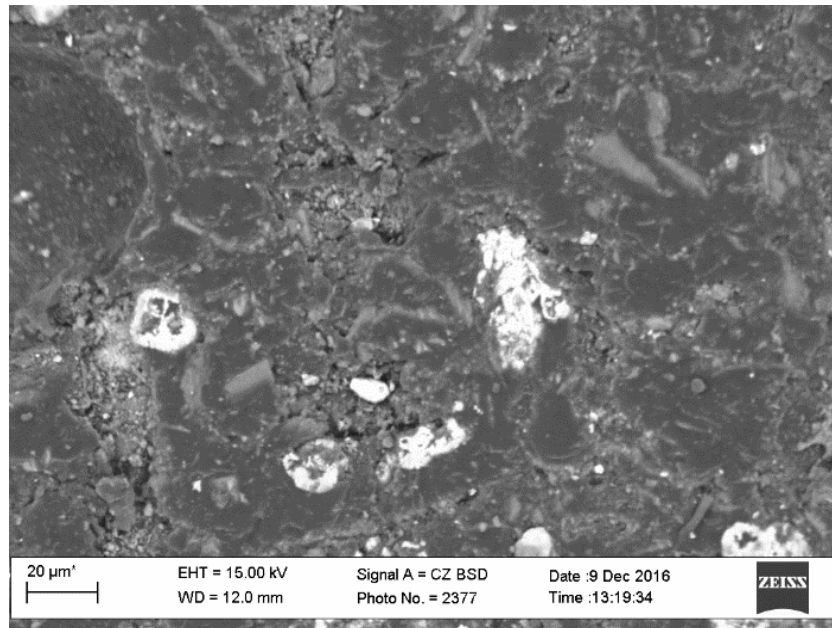


Рис. 5.23. Мікроструктура поверхні тертя зразка після випробування при сухому терті, зроблена за допомогою скануючого електронного мікроскопу у діапазоні збільшення $\times 500$ разів.

Аналізуючи результати дослідження мікроповерхні зразка після випробування у мастильному матеріалі при збільшенні $\times 50 \dots \times 500$ разів (рис. 5.24), можна відмітити наступне. Пластинки слюди та частки оксиду двовалентного Купруму рівномірно розподілені в композиті, утворюючи з полімерною матрицею гетерогенну систему, та приймають безпосередню

участь у процесі тертя. Виявлено руйнування і виділення матеріалу з поверхневого шару КМ, пошкодження досліджуваної площини контакту у вигляді широких і глибоких борозен у напрямку ковзання. Сферичні кратери, утворені при полімеризації матриці внаслідок потрапляння повітря, заповнені продуктами тертя. Зношування композиту зменшується (див. рис 5.24, г) порівняно з поверхнею композитного матеріалу при випробуванні без мащення (рис. 5.23). Отримані результати аналізу світлин мікрорельєфу робочої поверхні зразка за вибраних умов узгоджуються з характером зміни кривих залежності показників, наведених на рис. 5.19 (криві 3, 4) та табл. 5.6.

Кожна з поверхонь, що утворюють пару тертя, формується внаслідок окремої контактної взаємодії мікровиступів робочої пари. Тому для встановлення їх природи проведено локальний рентгеноспектральний аналіз хімічного складу різних спектрів ділянок окремих поверхонь тертя композиту. Дане дослідження можна проводити як точково в заданій точці поверхні тертя, так і за заданим напрямком. В результаті отримано мікрофотографії площин вибраних частин поверхні тертя вихідного зразка та зразка після випробування без мастильного матеріалу в широкому спектрі (рис. 5.25, 5.26). Також досліджено в широкому спектрі та в заданих точках поверхню тертя композиту, що випробовували в мастильному середовищі (див. рис. 5.27). Вищезазначені результати у вигляді вагового та атомного вмісту елементів наведено в таблицях (табл. 5.7–5.9) відповідно. Для зниження похибки експерименту було вибрано однакові за розміром ділянки поверхонь тертя вихідного зразка, зразка після випробування без мащення та з мастильним матеріалом, які становили (320×460) мкм.

Аналізуючи експериментальні результати елементного складу широкого спектру зазначених вище зразків, можна констатувати наступне. Високим ваговим вмістом в усіх досліджених спектрах характеризується Карбон: 73,03 % (табл. 5.7), 62,88 % (табл. 5.8) і 68,22 % (табл. 5.9). Це підтверджує те, що С є складовою матриці КМ. Наступним за вмістом є Оксиген: 22,39 %, 20,72 % і 13,28 % відповідно. Це свідчить про наявність даного елемента, як в

матриці, так і в наповнювачах – оксиді двовалентного Купруму та у слюді-мусковіт. Дане припущення підтверджено тим, що атом Купруму в CuO оточений чотирма атомами Оксигену і має перекручену плоску конфігурацію, а хімічні з'єднання SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Fe_2O_3 є основними компонентами мікрослюди.

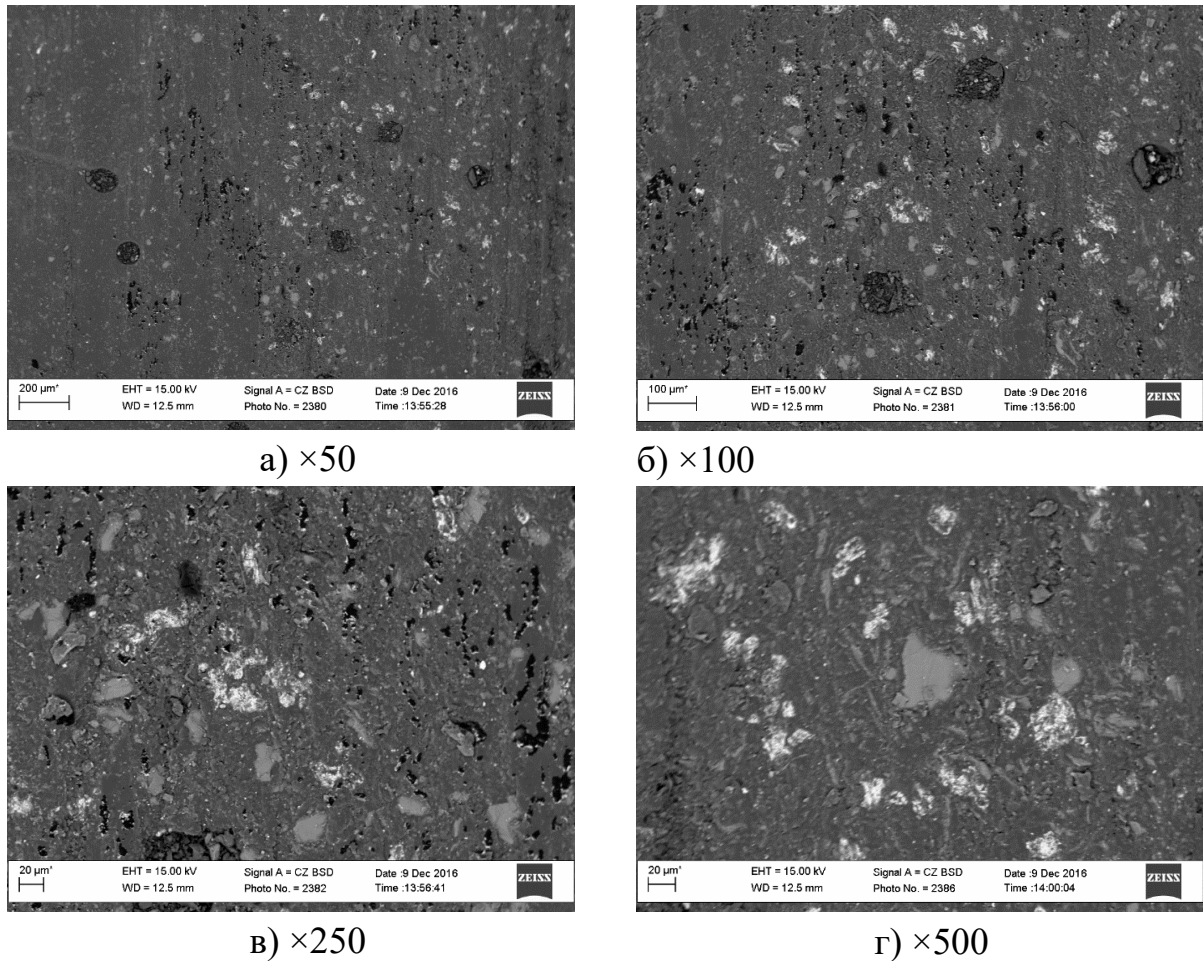


Рис. 5.24. Мікроструктура поверхні тертя зразка після випробування у в'язкому середовищі (мастило), зроблена за допомогою скануючого електронного мікроскопу у діапазоні збільшення $\times 50 \dots \times 500$ разів

Розташування елементів Al, Si, K на всіх трьох широких спектрах досліджуваних зразків відображає їх наявність безпосередньо в області тертя і підтверджує участь наповнювача слюди в процесі тертя. Зазначимо наявність елементів Fe і Cu на досліджуваних ділянках композитів, які випробовувалися при сухому терті та з мастильним матеріалом. Також слід відмітити

відсутність елементу Cu на поверхні вихідного зразка КМ. Можна констатувати, що наповнювач CuO розташований в приповерхневому шарі, і не вступає у фрикційний контакт на початковому етапі припрацювання матеріалу. Відповідно, атоми Fe одночасно можуть бути складовою Fe_2O_3 , який входить до складу слюди, як зазначили вище, так і бути частками контртіла, перенесеними на композит внаслідок тертя. На поверхні зразка, який випробовували у мастильному середовищі спостерігали вміст Au, який за атомами становить 0,57 %. Оскільки в жоден з компонентів матриці цей елемент не входить, а також не входить до переліку «інших розчинних солей», які зазначено фірмою-виробником мікрослюди, є очевидним те, що атоми Ауруму потрапили в досліджуваний спектр внаслідок нанесення електропровідного шару на поверхню композиту.

При переході від обробки даних дослідження вихідного КМ до аналізу мікроповерхні зразків, випробовуваних при сухому терті та з мастильним матеріалом, додатково аналізували зміну співвідношення атомів, які входять до складу композиту. Дані свідчать про те, що кожна точка області тертя формується внаслідок окремого контакту часток КМ з матеріалом контртіла на поверхні контакту, яке супроводжується перенесенням часток композиту внаслідок заїдання, задирів, зношування. Це додатково підтверджує раніше наведені припущення.

Для детального аналізу складу композитного матеріалу після випробування в мастильному матеріалі досліджено спектри окремих структурних елементів поверхні, які наведено на рис. 5.27. Окрім вже зазначеного вище широкого спектру, який охоплює всю досліджувану поверхню, було вибрано ще три області тертя (спектри 2–4). Спектр 2 характеризується наступним ваговим вмістом основних елементів: C – 19,80 %, O – 29,79 %, Al – 14,88 %, Si – 21,35 % і K – 9,63 % від загального складу з незначним вмістом Na та Fe. Згідно зі стандартом дане поєднання елементів відповідає хімічному складу слюди-мусковіт $KA_2|(OH, F)_2AlSi_3O_{10}|$, яку у вигляді порошку використовували як дисперсний наповнювач у матриці.

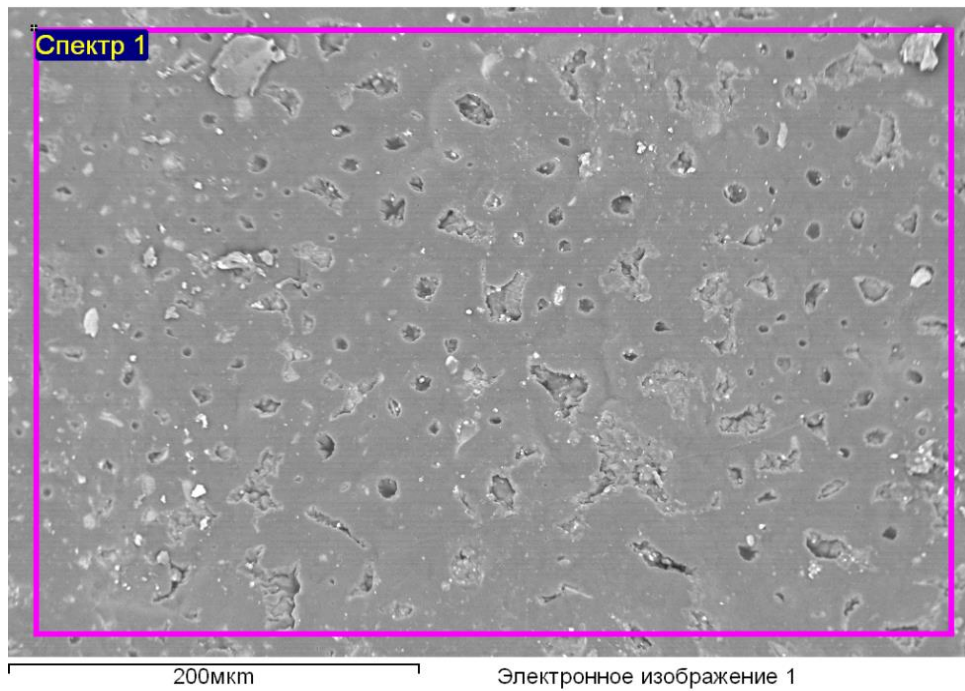


Рис. 5.25. Мікроструктура поверхні тертя вихідного зразка

Таблиця 5.7

Хімічний склад поверхні вихідного КМ

Елемент	Спектр 1	
	Ваговий %	Атомний%
C	73,03	79,62
O	22,39	18,33
Al	1,46	0,71
Si	2,26	1,05
K	0,86	0,29
У сумі	100,00	

Наявність атомів Na пояснюється кристалохімічною характеристикою слюди. В основі структури слюди розміщені тришарові пакети, які складаються із двох тетраедричних шарів $[AlSi_3O_{10}]$, а між ними знаходиться октоедричний шар, що складається з катіонів Mg^{2+} , Fe^{2+} і Al^+ . Два з шести атомів Оксигену октаедрів заміщені гідроксильними групами (ОН) або Флуором, а пакети пов'язуються в неперервну структуру через іони K^+ або Na^+ .

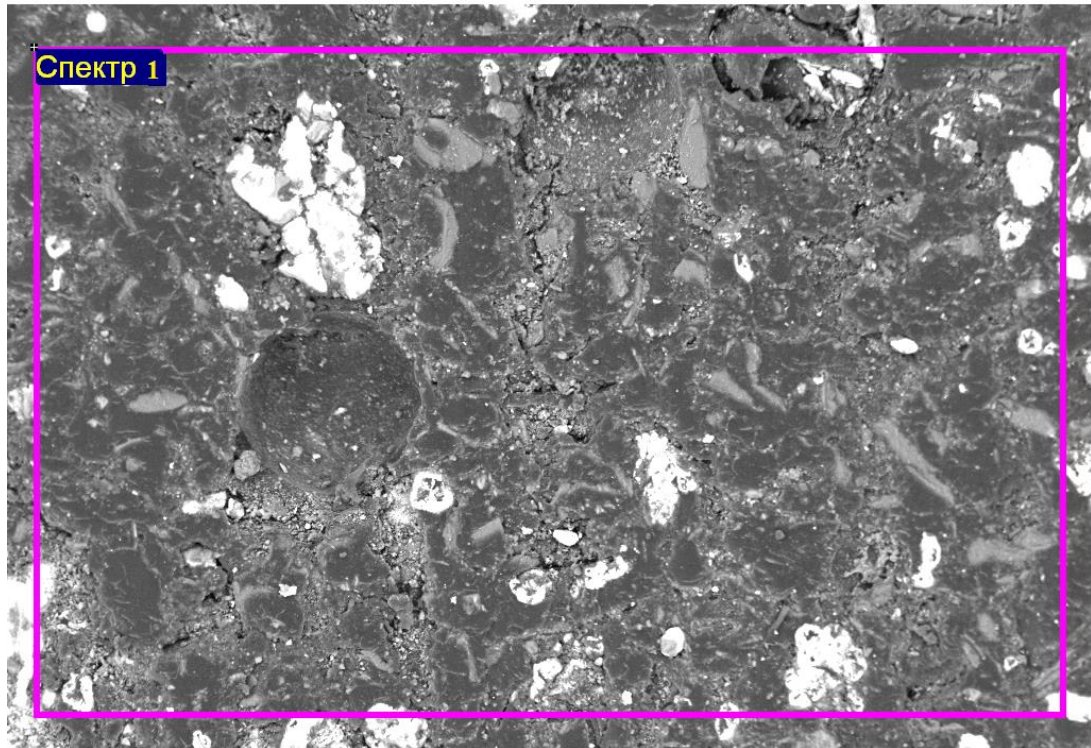


Рис. 5.26. Мікроструктура поверхні зразка, який випробовували при сухому терті

Таблиця 5.8

Хімічний склад поверхні КМ, який випробовували при сухому терті

Елемент	Спектр 1	
	Ваговий %	Атомний%
C	62,88	75,69
O	20,72	18,72
Al	2,13	1,14
Si	2,97	1,53
Cl	0,30	0,12
K	1,30	0,48
Fe	3,43	0,89
Cu	6,27	1,43
У сумі	100,00	

При локальному рентгеноспектральному аналізі хімічного складу поверхні, якому відповідає спектр 3 (табл. 5.9), встановлено наступний ваговий вміст хімічних елементів: C – 49,76 %, O – 12,81 %, Cu – 37,43 %. Це свідчить про те, що структурні елементи поверхні КМ є мікродисперсними частками оксиду двовалентного Купруму. При цьому можемо спостерігати

значних вміст атомів Купруму, що дозволяє стверджувати про розміщення даного наповнювача у поверхневому шарі КМ після випробування у мастильному матеріалі.

Спектр 4 характеризується наступним вмістом атомів хімічних елементів у ваговому співвідношенні: С – 74,49 %, О – 24,00 %, Al – 0,32 %, Si – 0,45 % і Cl – 0,74 %. Це свідчить про те, що вибраний спектр відповідає матриці композиту. Незначна присутність атомів Al, Si і Cl, які є в хімічному складі слюди, вказує на перенесення компонентів композиту внаслідок окремої контактної взаємодії мікровиступів робочої пари. Слід зазначити, що обробка даних спектрів рентгеноспектрального аналізу хімічного складу КМ підтверджує початкове припущення, про розташування елементів на поверхні зразка, згідно із забарвленістю елементів цієї поверхні.

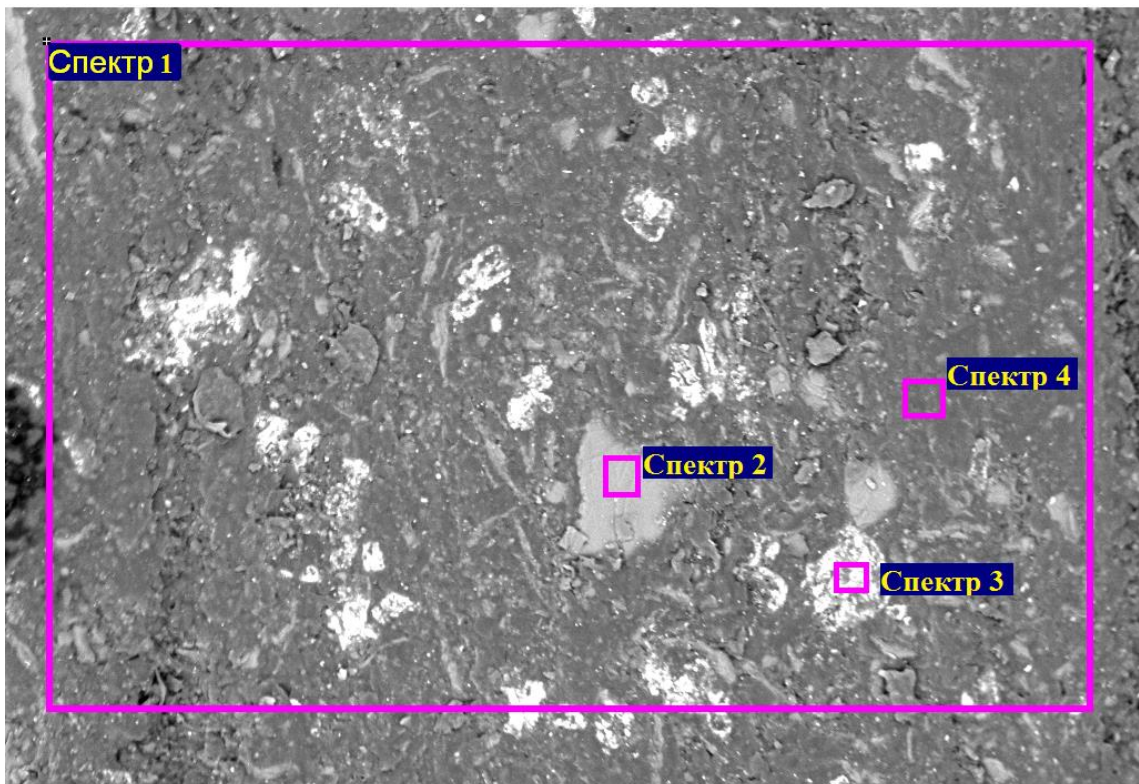


Рис. 5.27. Мікроструктура поверхні тертя зразка, який випробовували у мастильному матеріалі

Таблиця 5.9

Хімічний склад поверхні КМ, який випробовували у мастильному матеріалі

Елемент	Спектр 1		Спектр 2		Спектр 3		Спектр 4	
	Ваговий %	Атомний%	Ваговий %	Атомний%	Ваговий %	Атомний%	Ваговий %	Атомний%
C	68.22	83.14	19.80	31.93	49.76	74.88	74.49	80.02
O	13.28	12.15	29.79	36.07	12.81	14.47	24.00	19.35
Na	–	–	0.47	0.40	–	–	–	–
Al	1.84	1.00	14.88	10.68	–	–	0.32	0.15
Si	2.55	1.33	21.35	14.73	–	–	0.45	0.21
Cl	0.50	0.21	–	–	–	–	0.74	0.27
K	1.26	0.47	9.63	4.77	–	–	–	–
Ca	0.43	0.16	–	–	–	–	–	–
Fe	0.71	0.18	4.08	1.42	–	–	–	–
Cu	3.45	0.79	–	–	37.43	10.65	0.00	0.00
Au	7.76	0.57	–	–	–	–	–	–
У сумі	100.00		100.00		100.00			

Для підтвердження результатів дослідження, отриманих при обробці даних мікроструктури та хімічного складу випробовуваної поверхні зразка КМ, який досліджували у мастильному матеріалі, проведено енергодисперсійний рентгенівський аналіз поверхні тертя КМ (рис. 5.28).

Досліджуваний зразок опромінювали високоенергетичними електронами (1 – 20 кеВ), в результаті чого з його поверхні відбувалася емісія рентгенівського випромінювання. Генерація рентгенівського випромінювання є результатом непружної взаємодії між електронами і зразком. За результатами енергодисперсійного рентгенівського аналізу можна відмітити наступне. Якісний склад елементів на спектрах відповідає кількісному складу цих хімічних елементів, наведених у табл. 5.9. Характер розміщення елементів з повтореннями вказує на відсутність модульного забруднення, а отже, на достовірність експерименту. Враховуючи, що 90 % основної маси фотонів знаходяться в шарі товщиною до 3 мкм, можна стверджувати, що обидва

наповнювачі розташовані у поверхневому шарі КМ і приймають безпосередню участь в процесі тертя.

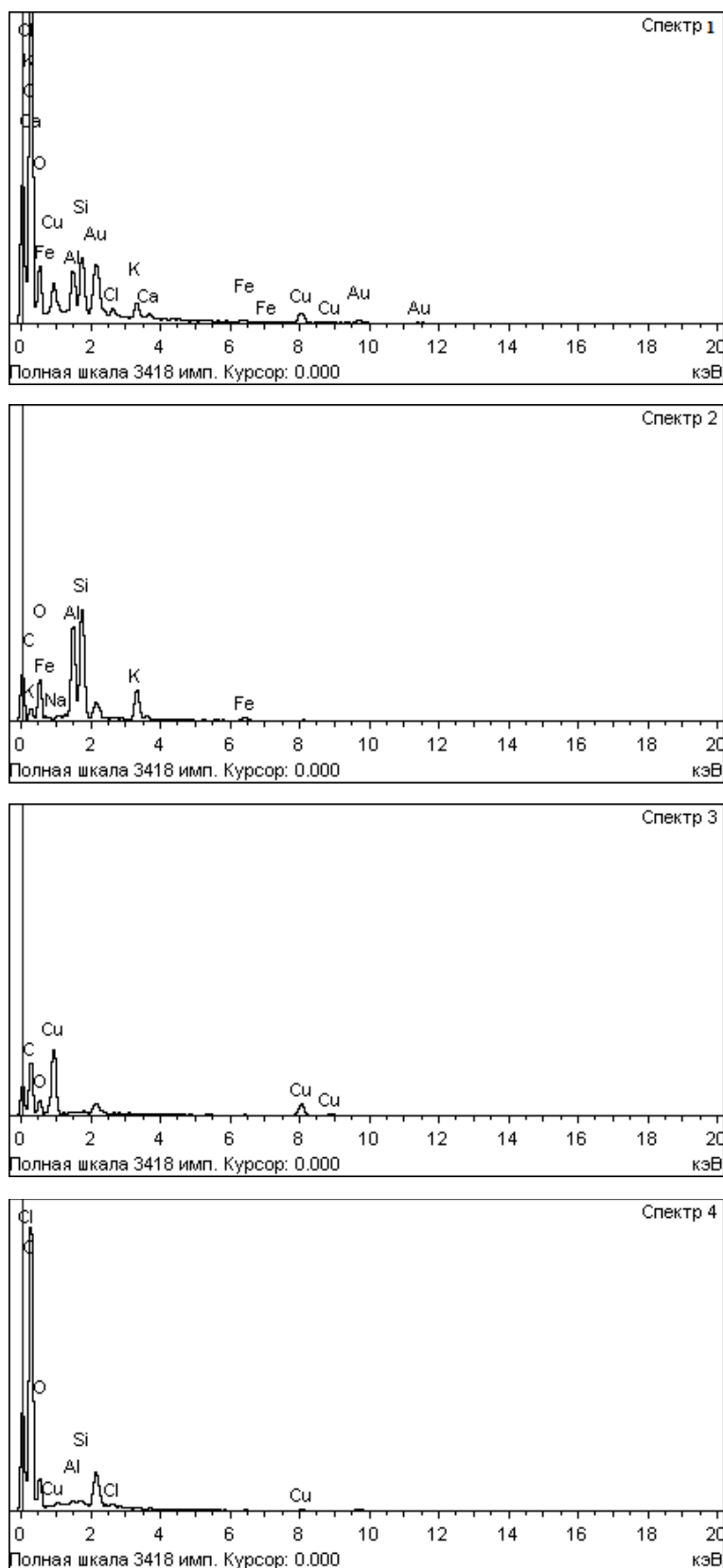


Рис. 5.28. Спектри енергодисперсійного рентгенівського аналізу поверхні зразка, який випробовували у мастильному матеріалі

Очевидно, що вищезазачені результати дослідження мікроструктури поверхні та її елементний склад в повній мірі не відображають розташування елементів на площині КМ. Для аналізу розміщення конкретного елементу на поверхні аналіз зразків проводили також в режимі фазового контрасту, коли реєструються не вторинні електрони, а відбиті електрони (рис. 5.29). Зображення генерували шляхом перетворення кількості рентгенівських фотонів певної енергії, виявленої в кожній точці, в значення яскравості для пікселя на екрані або цифрове зображення з унікальним кольором для кожного елементу.

Аналізуючи отримані результати розподілу хімічних елементів на поверхні зразка КМ, можна констатувати наступне. Розподіл таких елементів, як O, Al, Si та K співпадає з розміщенням часток слюди на світлинні мікроструктури композиту. Розподіл елементу Cu відображає розміщення дисперсних часток наповнювача CuO. Це підтверджує попередні висновки щодо розташування часток слюди та CuO рівномірно у композиті та їх участь у процесі тертя. Слід також зазначити, що на карті розподілу елемент Fe рівномірно розташований на поверхні КМ. По-перше, це підтверджує також розташування часток слюди рівномірно по всій поверхні тертя, а по-друге – наявність на поверхні тертя часток контртіла.

Отже, результати аналізу поверхні тертя КМ в режимі фазового контрасту цілком підтверджують попередні дослідження.

Обробка даних експерименту показала, що на трибологічні властивості впливають ступінь шорсткості поверхні, захоплення, заїдання, задири, перенесення часток контртіла на композит, наявність та розміщення антифрикційних наповнювачів, відведення теплоти із області тертя, склад матеріалу, технології його отримання та умов випробування. За результатами рентгеноспектрального аналізу хімічного складу поверхні тертя КМ пояснено вміст елементів та розташування дисперсних наповнювачів на поверхневому шарі композитного матеріалу.

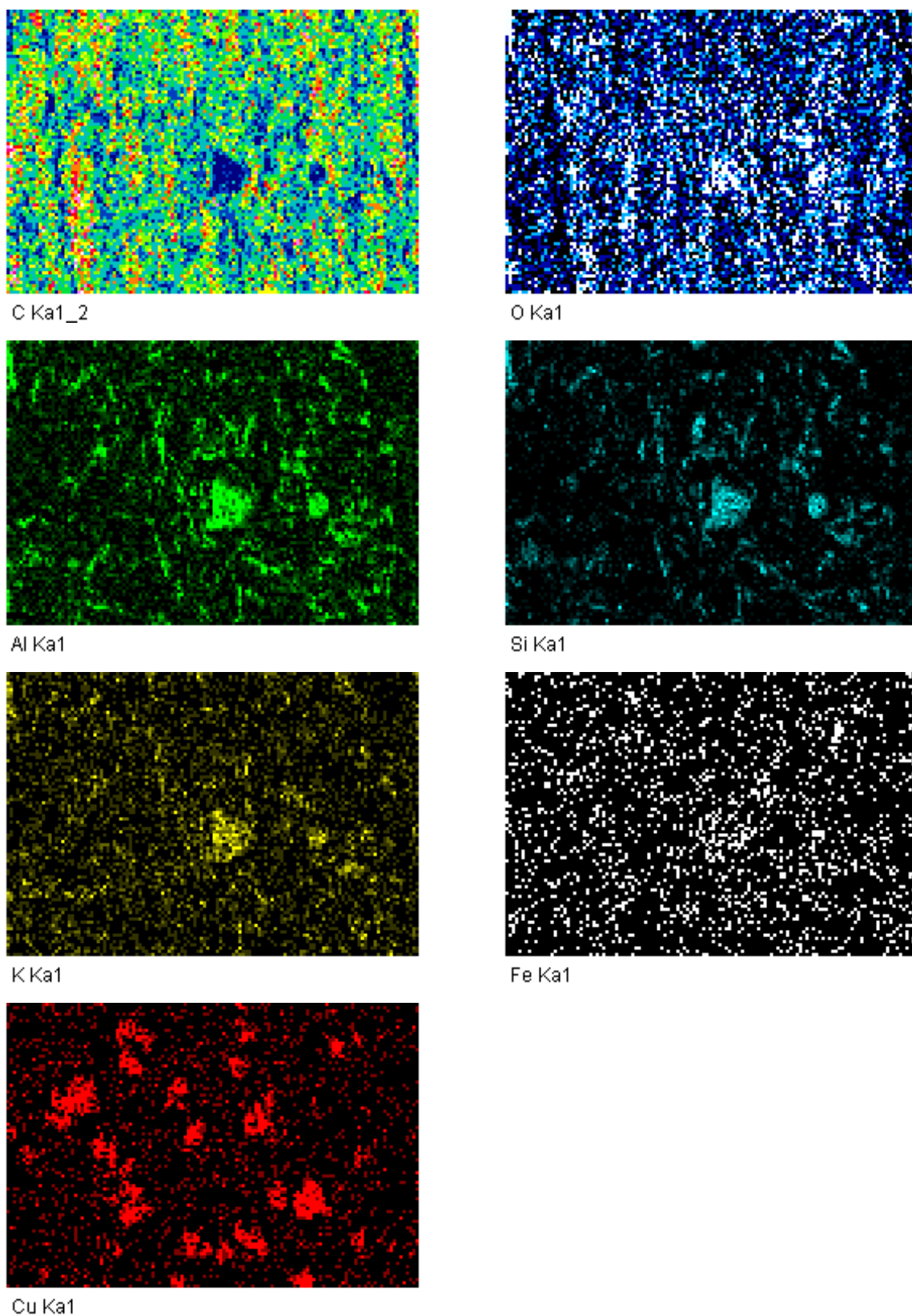


Рис. 5.29. Розподіл елементів на поверхні композиту, який випробували у мастильному матеріалі

5.3. Дослідження ударної в'язкості епокси-поліефірних матеріалів для використання у агресивних середовищах на водному транспорті.

За результатами попередніх досліджень міцності полімерів встановлено, що механізм руйнування зразка пов'язаний з процесом зародження та поширення мікротріщин [106, 184]. Відповідно до статистичної теорії (А.П. Александров, С.Н. Журков) крихке руйнування зразку відбувається поступово, а не одночасно всією поверхнею руйнування. При цьому, досліджується розвиток процесу руйнування зразка, як функцію від часу. Крихке руйнування розглядається як незворотній часовий процес накопичення структурної пошкодженості в об'ємі зразку, який деформується [184, 185]. Однією з характеристик, за якою можливо оцінити міцність матеріалу є робота, затрачена на руйнування зразка, і віднесена до одиниці поверхні руйнування (ударна в'язкість) [186, 187]. За її величиною можливо визначити довговічність композиту, та захисного покриття на його основі, опір статичним і динамічним навантаженням [188]. В роботах [189–192] досліджено ударну в'язкість ПКМ різної природи. Встановлено ефективні режими їх формування, причини деградації структури, досліджено процеси локалізації деформацій та руйнування. Автори [108, 193, 194] досліджували ударні характеристики КМ, модифікованих енергетичними та магнітними полями, ультрафіолетовим опроміненням, введенням наповнювачів різної дисперсності та природи. Аналіз літературних джерел показав, що більшість досліджень проводилися за нормальних умов (тиск, температура, вологість). Водночас, дослідження впливу фізично та хімічно активних агресивних середовищ на ударні властивості КМ є цікавим та актуальним завданням. Отримання даних результатів сприятиме моделюванню поведінки розробленого композитного матеріалу та захисного покриття на його основі в реальних умовах.

На першому етапі, після витримання композитного матеріалу за вмісту слюди (20 мас.ч.) та BN (60 мас.ч.) в різних агресивних середовищах

упродовж 30 діб, проводили дослідження ударної в'язкості матеріалу двома різними методами, які зазначенні вище. Досліджували вплив фізично та хімічно активних агресивних середовищ на міцність КМ. До фізично активних агресивних середовищ віднесли річкову воду, морську воду, мастильне середовище, бензин (відповідно до класифікації Ю.С. Зуєва) [185], а до хімічно активних – NaOH (50%). Проаналізовано механізми впливу агресивних середовищ на стійкість композитного матеріалу до ударних навантажень. Результати цих досліджень наведено на рис. 5.30. Встановлено, що за першою методикою ударна в'язкість контрольних зразків становила $W' = 4,8 \text{ кДж/м}^2$, за другою методикою – $W'' = 7,0 \text{ кДж/м}^2$. Слід зазначити, що на руйнування контрольного зразка витрати енергії становили $E_p = 0,92 \text{ Дж}$. Аналіз результатів експерименту дозволив виявити незначне зниження ударної в'язкості зразків, які знаходились в агресивних середовищах (масляне, річкова вода). Показники ударної в'язкості становили $W' = 3,0 \dots 3,1 \text{ кДж/м}^2$ (за другою методикою – $W'' = 5,0 \dots 6,0 \text{ кДж/м}^2$), окрім зразків, витриманих у агресивному середовищі морської води (за другою методикою – $W'' = 13,0 \text{ кДж/м}^2$). Відповідно, енергія, яка витрачається на руйнування зразків знизалася до $E_p = 0,61 \dots 0,69 \text{ Дж}$, а для зразку, який витримували в морській воді, енергія підвищилася до $E_p = 1,6 \text{ Дж}$. Ударна в'язкість зразків, витриманих у агресивному середовищі бензину, становила $W' = 3,6 \text{ кДж/м}^2$ (за другою методикою – $W'' = 4,0 \text{ кДж/м}^2$). При цьому, енергія, яка затрачається на руйнування КМ знизилась до $E_p = 0,53 \text{ Дж}$, порівняно з контрольними зразками (рис. 5.30). При руйнуванні зразків композитного матеріалу, які витримувались у лужному середовищі NaOH за першою методикою, отримали значення ударної в'язкості – $W' = 2,7 \text{ кДж/м}^2$ (за другою методикою – $W'' = 6,0 \text{ кДж/м}^2$). На руйнування зразку витрати енергії становили $E_p = 0,69 \text{ Дж}$.

Для оцінки стійкості розробленого КМ до впливу агресивних середовищ проведено дослідження зміни маси зразків після випробувань. Встановлено, що відносна зміна маси зразків, які витримували в різних агресивних

середовищах, має наступні значення: контрольний зразок – $\Delta m = 0,12 \%$, масляне середовище – $\Delta m = 0,09 \%$, середовище морської води – $\Delta m = 0,20 \%$, річкова вода – $\Delta m = 0,23 \%$, бензин – $\Delta m = 0,11 \%$, NaOH (50%) – $\Delta m = 0,07 \%$.

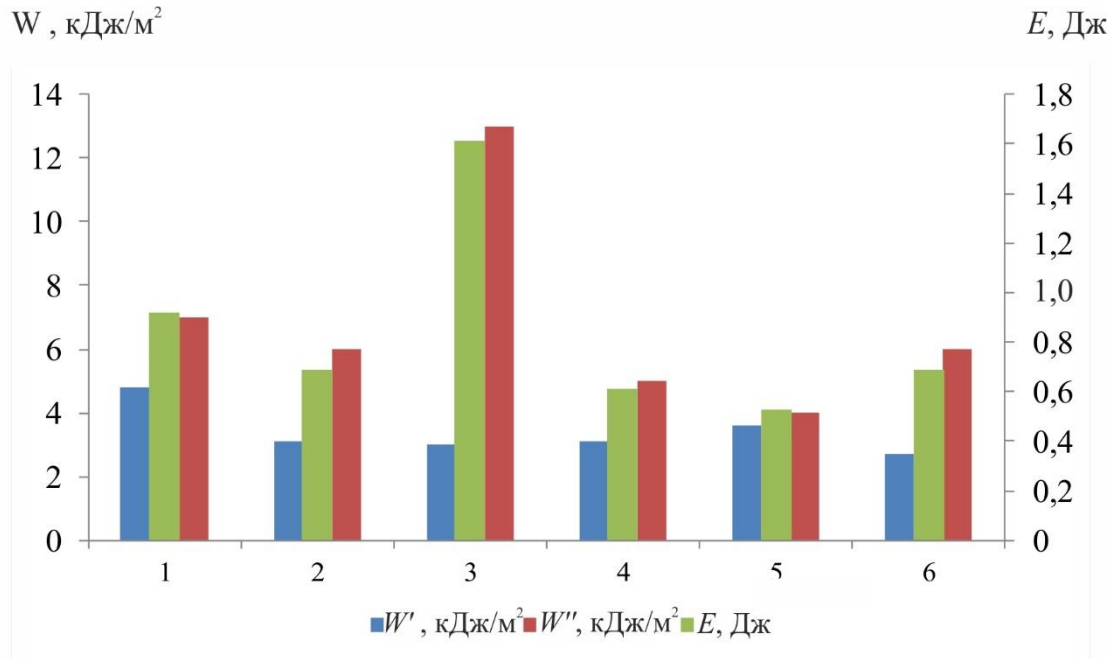


Рис. 5.30. Зміна показників ударної в'язкості (W' і W'') та енергії (E_p), затраченої на руйнування матеріалів, залежно від середовища витримування: 1) повітря; 2) масляне середовище; 3) морська вода; 4) річкова вода; 5) бензин; 6) NaOH (50%). (треба змінити матрицю)

Зразки, які витримували в агресивному середовищі масла характеризуються низькою зміною маси (порівняно з контрольним зразком). Це пов'язано з високою в'язкістю масляного середовища, що уповільнює процес адсорбції мастила в матеріал. Водночас, матеріали, які перебували в бензині мають порівняно однакову відносну зміну маси щодо зразків, які витримувалися на повітрі. Вважали, що зниження значення втрати маси відбувалося внаслідок випаровування бензину з поверхні досліджуваного зразка під час просушування. Таким чином, максимальне набухання спостерігали для зразків, які витримували у морській та річковій воді. Слід зазначити, що підвищення міцності зразка, який витримували в морській воді,

в момент руйнування (за другою методикою, рис. 5.30), може бути пов'язане зі збільшенням гнучкості макромолекулярних ланцюгів, що сприяє вирівнюванню напружень в полімері та полегшує орієнтацію його молекул при розтягуванні [195]. Водночас, морська вода позитивно впливає на властивості композиту (наявність розчину солей), позаяк, його водопоглинання знижується (порівняно з річковою водою). Хімічна взаємодія агресивного лужного середовища із зразком теж слабо виражена, позаяк, в твердій фазі (за присутності наповнювачів) реакційна здатність матеріалу обмежується повільною дифузією середовища вглиб матеріалу.

Результати дослідження стійкості розробленого матеріалу до впливу агресивних середовищ фізичної та хімічної природи підтверджують наявність в КМ просторової тривимірної структури. Внаслідок чого полімер втрачає здатність розчинятися в фізично та хімічно активних середовищах [184]. Низькі значення водопоглинання всіх досліджуваних зразків можна пояснити наявністю наповнювачів (слюда, нітрид бору гексагональний), які характеризуються високим модулем і малою швидкістю релаксації [157, 168]. Зниження ударної в'язкості та енергії, затраченої на руйнування зразка, який витримували в бензині, може бути пов'язане з вимиванням низькомолекулярної фракції полімеру [185].

Також є важливим визначити силу, з якою ініціюється зростання тріщини. Позаяк, при ударному навантаженні хвиля напруження проходить крізь зразок, і при досягненні критичного напруження, відбувається руйнування [196]. У свою чергу, це дозволить визначити опір руйнуванню полімерних матеріалів та оцінити особливості зародження і поширення тріщини при ударному навантаженні. За другою методикою провели дослідження зміни навантаження (P) у часі (рис. 5.31, а) та залежності деформації КМ (l_d) від навантаження (P) (рис. 5.31, б) при руйнуванні зразків. На основі аналізу отриманих експериментальних даних, наведених у даній роботі (рис. 5.32, табл. 5.10), встановлено, що руйнування полімерних матеріалів при ударному навантаженні відбувається у декілька етапів. Відомо,

що поведінка полімерів на втомні тріщини зазвичай ділиться на три дискретні етапи: перший – пороговий етап, який вказує на початок зростання тріщини (I); другий – етап стабільного поширення тріщини (II); третій – етап швидкого і нестійкого зростання тріщини (III) (рис. 5.31, а) [197]. Аналогічні етапи зростання тріщини зазначені в роботах [105, 198, 199], що дозволяє стверджувати про достовірність отриманих нами результатів.

Таблиця 5.10

Результати експериментального дослідження полімерних матеріалів витриманих у різних середовищах

Середовище	Навантаження, при якому ініціюється поширення тріщин, P_{\max} , кН	Час поширення тріщини, τ , мс	Значення критичної деформації, l_d , мм
Повітря	2,47	0,16	0,92
Масляне середовище	2,20	0,14	0,86
Морська вода	1,24	0,07	0,44
Річкова вода	1,84	0,14	0,86
Бензин	1,22	0,07	0,41
NaOH (50%)	1,73	0,14	0,84

Встановлено, що форма кривих «навантаження–час», на початку зростання магістральної тріщини (етап I, II, рис. 5.31 а), майже однакова. Це підтверджує, що ініціювання і зростання тріщини для всіх зразків відбувалися на аналогічних етапах. Криві навантаження і деформації для всіх зразків мають лінійний характер залежності з різким падінням навантаження до нуля в момент ініціювання росту тріщини [200]. Виявлено наявність двох піків на етапі стабільного поширення тріщини. Вважали, що це пов'язано із

«структурним перебудуванням» матеріалу зразків [198, 201]. Час зростання макротріщини становив для контрольного зразка $\tau = 0,16$ мс (рис. 5.31, а, табл. 5.10). При цьому значення максимального навантаження отримали на рівні $P_{\max} = 2,47$ кН. Критична деформація зразка при заданому навантаженні – $l_d = 0,92$ мм (рис. 5.31 б). Енергетичні витрати на поширення магістральних тріщини для зразків, які витримувались в масляному середовищі, річковій воді та лужному середовищі, досягали максимального значення при однаковому часовому інтервалі $\tau = 0 \dots 0,14$ мс. Ініціювання росту магістральних тріщин відбувалося при порівняно незначному зниженні навантаження (P) до $P_{\max} = 1,73 \dots 2,20$ кН. Водночас, значення критичної деформації для таких матеріалів встановлено на рівні $l_d = 0,84 \dots 0,86$ мм. Зниження опору розвитку тріщини при ударному навантаженні пов'язане зі зменшенням витрат енергії, що характеризується диспергуючою крихкістю матеріалу. Це супроводжується зниженням максимального навантаження, при якому виникає основна тріщина.

Також на II етапі спостерігали зміщення діапазону інтенсивності напружень (в бік зменшення), необхідних для ініціювання росту тріщин зразків 3 і 5 (рис. 5.31 а). Тому, очевидно, що магістральні тріщини поширювались до досягнення максимального значення навантаження за час: $\tau = 0,07$ мс (рис. 5.31 а, табл. 5.10). Водночас, форма кривих 3 і 5 типова для в'язкого руйнування на всьому дослідженому діапазоні [202]. Враховуючи цей факт, можна констатувати нівелювання впливу агресивних середовищ на ударні властивості розроблених матеріалів.

На етапі нестійкого зростання тріщини (рис. 5.31 а, III) помітні процеси коливань малої амплітуди, які пов'язані з виникненням смуг локалізації деформацій. Ці процеси пов'язані з неоднорідністю структури матеріалу, неоднорідним напружено-деформованим станом і динамічним збудженням деформаційних процесів внаслідок розсіювання енергії удару. Матеріал зразків перестає чинити опір поширенню тріщини. Тому магістральна тріщина на цьому етапі зростає до повного руйнування зразків. При аналізі

експериментальних даних встановлено час повного руйнування зразків (τ'). Для всієї серії експериментів маємо часовий діапазон руйнування – $\tau' = 9,46 \dots 9,73$ мс. Це опосередковано вказує на незначний вплив агресивного середовища на ударні властивості розробленого епоксидно-поліефірного композиту.

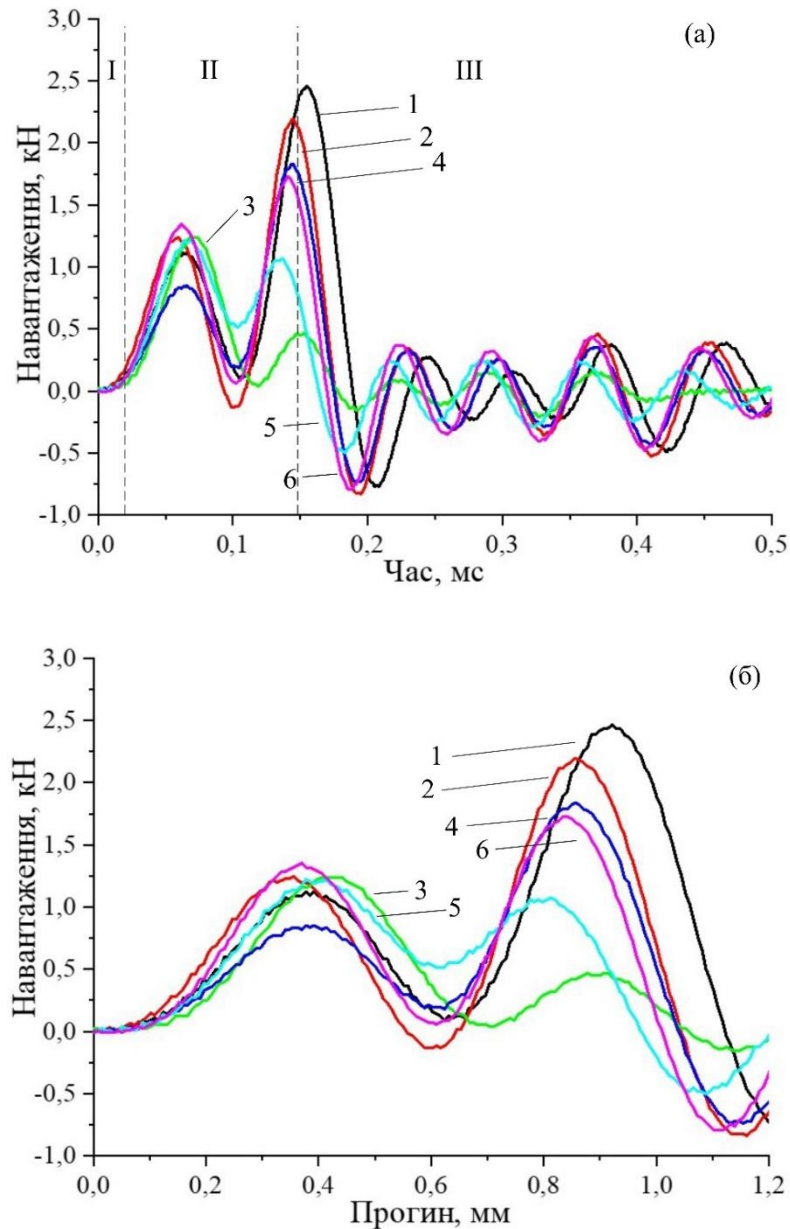
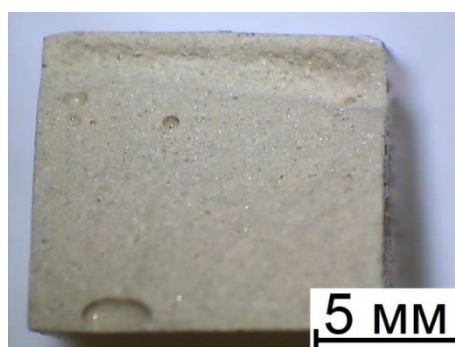
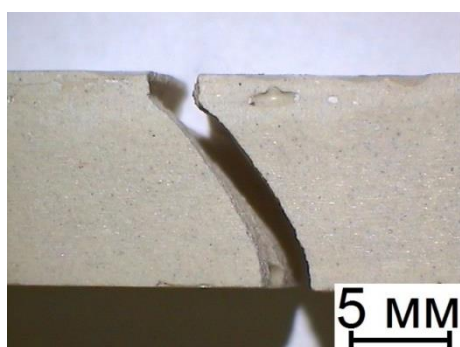
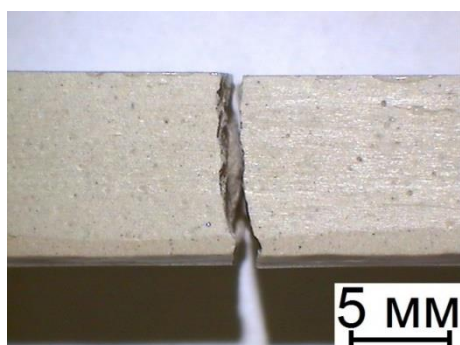


Рис. 5.31. Залежність поширення тріщини в часі від навантаження (а) і прогину від навантаження (б) зразків, які витримувались у різних середовищах: 1) повітря; 2) масляне середовище; 3) морська вода; 4) річкова вода; 5) бензин; 6) NaOH (50%).

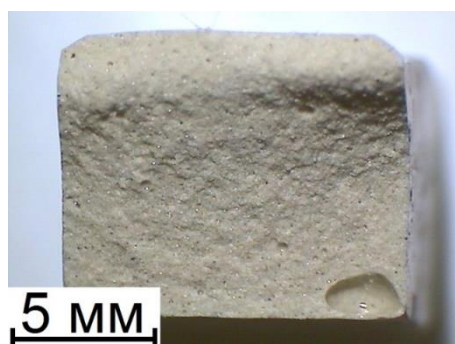
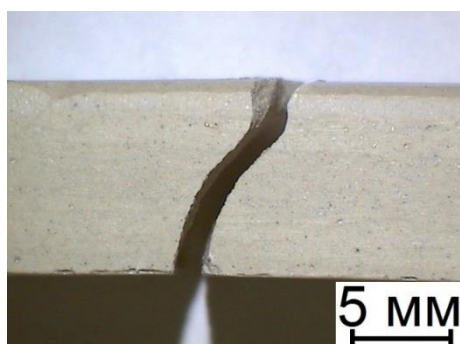
Для якісної характеристики проведено аналіз поверхонь зламу досліджуваних зразків (рис. 5.32). Зображення поверхонь характеризуються переважно однорідністю структури з незначними вкрапленнями повітряних сфер, що можуть бути концентраторами напружень при поширенні магістральної тріщини. На наведених (рис. 5.32) зображеннях зруйнованих зразків помітно, що траєкторія росту тріщини криволінійна. На першому етапі тріщина зароджується і зростає в напрямку прикладення ударного навантаження; після чого її траєкторія змінюється (чому може відповідати зниження до нульового рівня величини P) і її поширення можна охарактеризувати як зростання магістральної тріщини. Характер руйнувань можна охарактеризувати як такий, що містить ділянки в'язкого руйнування.



а)



б)



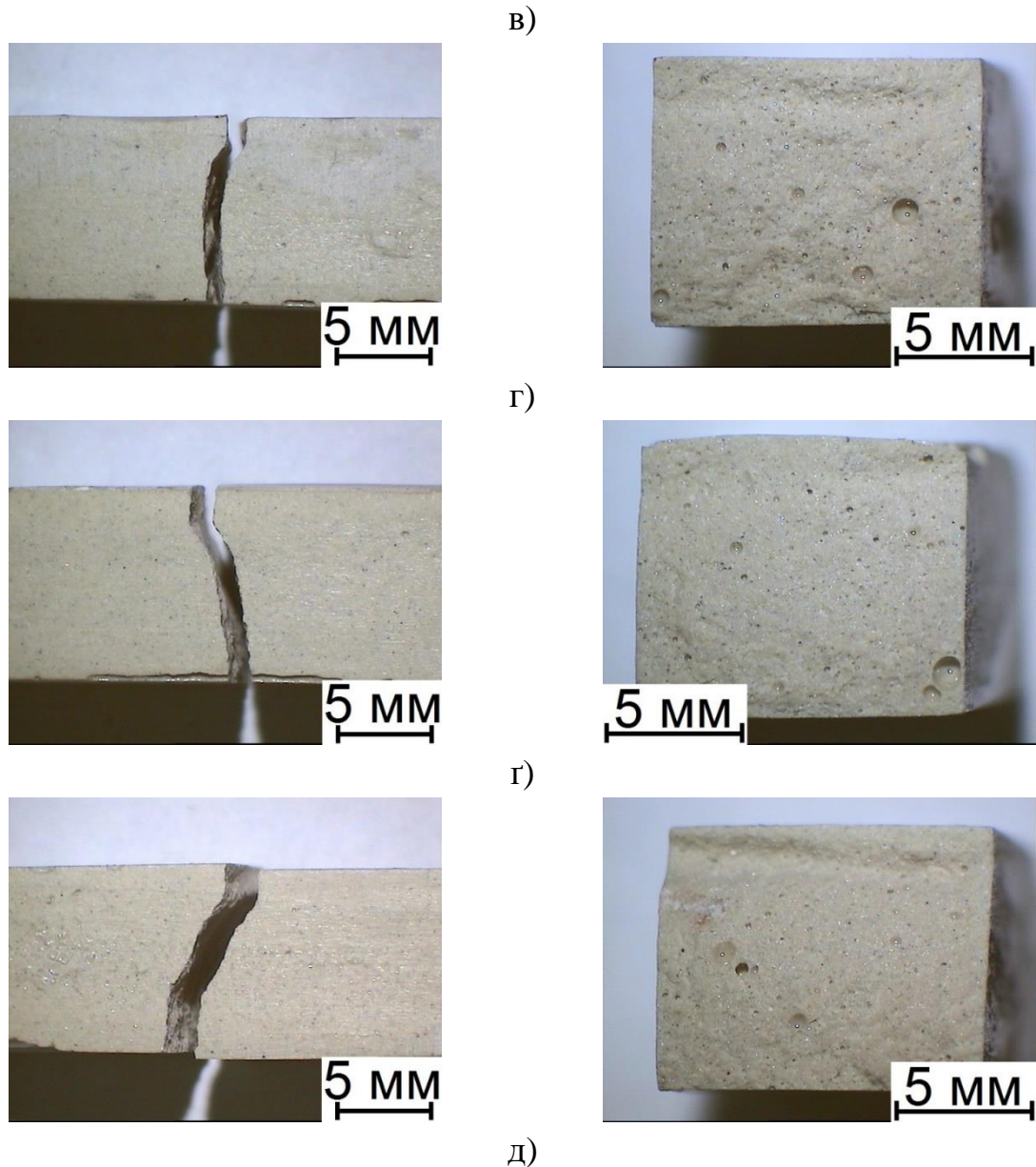


Рис. 5.32. Типові руйнування епокси-поліефірного композиту наповненого бідисперсними частками після витримки у різних агресивних середовищах: а) повітря; б) масляне середовище; в) морська вода; г) річкова вода; г) бензин; д) NaOH (50%);

Для дослідження перебігу фізико-хімічних процесів на поверхні КМ, зразки якого було витримано в різних агресивних середовищах, проводили ІЧ-спектральний порівняльний аналіз (рис. 5.33). ІЧ-спектральний аналіз дозволив встановити зміну наступних параметрів: інтенсивності пропускання ($T_p, \%$) і напівширини ($b, \text{см}^{-1}$), площі ($S_p, \%$) смуг поглинання, що

характеризує різну кількість хімічних зв'язків у полімері, а, отже, і ступінь зшивання досліджуваних матеріалів.

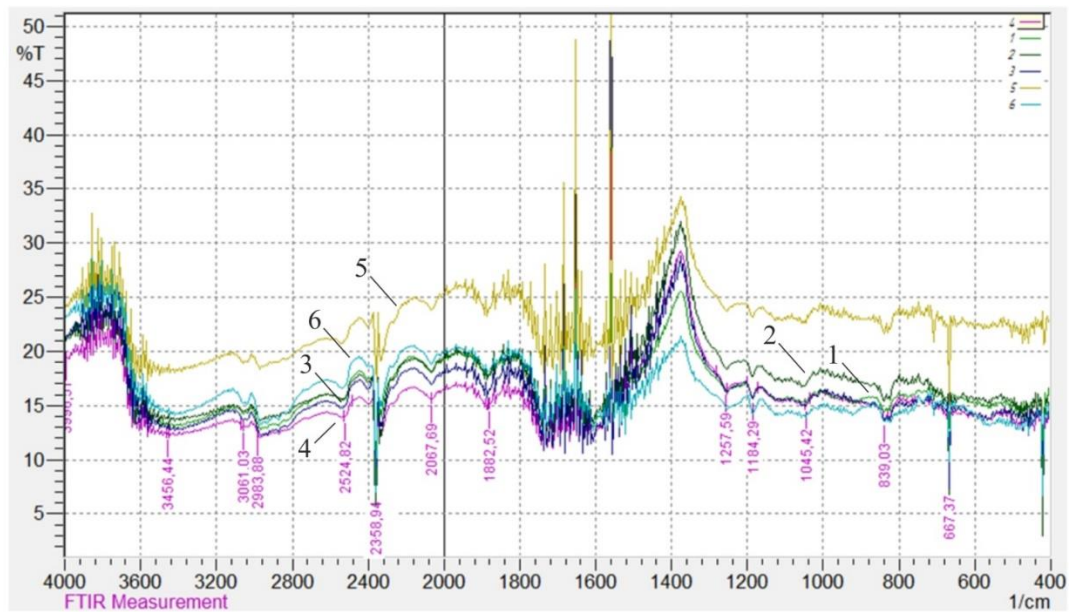


Рис. 5.33. ІЧ спектри КМ, витриманого у агресивному середовищі: 1 – повітря; 2 – масляне середовище; 3 – морська вода; 4 – річкова вода; 5 – бензин; 6 – NaOH (50%).

При аналізі ІЧ-спектрів виявлено наступне. Досліджуваний композитний матеріал характеризується наявністю однакових зв'язків, однак аналіз параметрів інтенсивності смуг поглинання (T_p , %), напівширини (b , cm^{-1}), відносної величини площі піку (S_p , %) вказує на різну їх кількість (рис. 5.33, табл. 5.11). Наявні на поверхні КМ –ОН групи є центрами, які характеризуються підвищеною адсорбційною та каталітичною активністю [185]. За збільшенням гідроксильних груп, в приповерхневому шарі матеріалу, можна оцінити активність поверхні зразків після дії агресивних середовищ. Слід зазначити, що інтенсивність смуги поглинання $\nu = 3456,44 \text{ cm}^{-1}$ несуттєво підвищується лише для зразку, який витримували в агресивному середовищі бензину. Вважали, що відповідність піків поглинання та відсутність їх зміщення, для всіх досліджуваних зразків, свідчить про стійкість поверхні матеріалу до хімічної взаємодії з агресивними середовищами та, як наслідок, не призводить до підвищення адсорбції середовища в матеріал.

Таблиця 5.11

Характеристичні смуги поглинання і параметри їх інтенсивності згідно ІЧ-спектрального аналізу

Характеристики смуги		ІЧ-спектри композитного матеріалу витриманого у агресивному середовищі впродовж 30 днів																	
		№1			№2			№3			№4			№5			№6		
Група	ν , см ⁻¹	$T_{П}$, %	b , см ⁻¹	$S_{П}$, %	$T_{П}$, %	b , см ⁻¹	$S_{П}$, %	$T_{П}$, %	b , см ⁻¹	$S_{П}$, %	$T_{П}$, %	b , см ⁻¹	$S_{П}$, %	$T_{П}$, %	b , см ⁻¹	$S_{П}$, %	$T_{П}$, %	b , см ⁻¹	$S_{П}$, %
-NH-, -CH-маятникові коливання, -C-C- валентні коливання, первинні аміни: CH ₂ -NH ₂ , CH-NH ₂ , епоксидикл	839,03	13,7	16,2	9,9	13,9	16,2	10,0	12,8	16,2	7,8	13,7	12,2	7,9	21,6	14,7	10,1	13,7	16,6	10,0
-C-C-, -C-N-, -C-O- валентні коливання, епоксиди цикл, вторинні аміни: CH ₂ -NH-CH ₂ , первинні аміни: CH ₂ -NH ₂	1184,29	15,7	12,1	21,2	16,0	12,1	21,0	14,9	12,1	20,0	14,7	12,1	20,2	23,1	11,8	21,2	15,7	12,1	21,2
-OH- деформаційні коливання, -C-N-, -C-O- валентні коливання, епоксидикл, первинні аміни: -NH ₂	1257,29	16,4	24,1	20,5	16,9	24,1	20,5	15,6	24,1	18,2	15,4	24,1	18,5	23,6	19,8	20,5	16,4	24,1	20,5
Валентні коливання епоксидної групи	1882,52	14,9	23,5	14,8	16,0	23,5	14,8	14,1	23,5	14,0	14,1	23,5	14,2	23,2	21,1	14,2	16,2	23,5	14,8
-C≡N- валентні коливання, алкінна група: -C≡C-H	2067,69	15,4	61,2	15,4	15,9	61,2	15,4	14,7	61,2	14,1	14,4	61,2	15,2	23,8	55,7	11,1	16,4	61,2	15,4
-C≡N- валентні коливання	2524,82	13,9	33,2	7,1	14,1	33,2	7,1	11,0	33,2	6,0	13,2	33,2	6,1	20,7	27,5	6,6	14,9	33,2	7,1
-CH- валентні коливання, метиловий радикал CH ₃ -C, метилен -CH ₂ -	2983,88	12,4	29,8	10,3	13,2	29,8	10,3	11,7	29,8	10,0	11,4	29,8	10,1	18,4	25,9	9,7	13,4	29,8	10,3
-CH-, -OH-, -NH- валентні коливання, пара бензол	3061,03	12,9	12,4	10,2	13,3	12,4	10,2	11,0	12,4	10,0	12,9	11,4	10,2	8,9	11,7	9,4	13,8	12,4	10,2
-OH-, -NH- валентні коливання	3456,44	12,3	200,0	90,1	13,2	200,0	90,1	12,3	200,0	90,0	12,3	200,0	90,1	18,0	182,1	85,4	13,7	200,0	90,1

На основі проведених досліджень ударної в'язкості, а також особливостей структури матеріалів встановлено, що розроблений композитний матеріал можливо використовувати як захисне покриття поверхонь суднових конструкцій у всіх середовищах, окрім середовища бензину. Про що свідчить незначне зниження показів ударної в'язкості зразків та дані отримані при аналізі ІЧ-спектрів. Зокрема результати дослідження дозволяють стверджувати про здатність розробленого КМ чинити опір агресивному середовищу, в якому перебували зразки.

5.4. Технологія формування та практичне впровадження епоксиполіефірних композитних матеріалів з підвищеними експлуатаційними характеристиками.

В результаті проведених досліджень трибологічних, адгезійних, фізико-механічних, теплофізичних властивостей та на основі аналізу міжфазної взаємодії в багатокомпонентній композиції методами скануючої спектроскопії, ІЧ-спектроскопії та оптичної мікроскопії розроблено епоксиполіефірні матеріали різного функціонального призначення. Підвищення експлуатаційних характеристик епоксиполіефірних матеріалів досягалось шляхом введення модифікатора та ультрафіолетового опромінення двокомпонентного зв'язувача. Впровадження розроблених епоксиполіефірних композитів (ЕПК) планується на судах різного функціонального призначення. Склад композитних матеріалів та захисних покриттів на їх основі, а також технологію формування наведено нижче.

Епоксиполіефірна матриця з підвищеними адгезійними та когезійними властивостями. Основне призначення: використання полімерного матеріалу заплановано при розробці композитних матеріалів для захисту та відновлення механізмів малотоннажних суден, деталей вузлів тертя обладнання та пристроїв, які експлуатуються в умовах агресивного

середовища та ударних навантажень; доцільним також є використання розробленого матеріалу для відновлення конструкцій корпусу суден.

Для формування матриці з поліпшеними показниками адгезійної міцності необхідно вводити зв'язувач, що є сумішшю РЗО (епоксидний діановий олігомер та поліефірна смола) за наступного співвідношення компонентів, мас.ч.:

- епоксидна діанова смола	100
- поліефірна смола	80
- твердник для епоксидного діанового олігомеру	10
- твердник для поліефірної смоли	1,5

Для формування матриці з поліпшеними показниками когезійних властивостей необхідно вводити зв'язувач, що є сумішшю РЗО (епоксидний діановий олігомер та поліефірна смола) за наступного співвідношення компонентів, мас.ч.:

- епоксидна діанова смола	100
- поліефірна смола	10
- твердник для епоксидного діанового олігомеру	10
- твердник для поліефірної смоли	1,5

Основним компонентом для матриці вибрано низько-молекулярний епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20. Слід зауважити, що молекули епоксидних олігомерів містять гліцидилові та епоксидні групи, які здатні, при взаємодії з твердником, формувати зшити структуру в матеріалах у вигляді сітки. Додатковим компонентом вибрано ортофталеву дициклопентадієнову ненасичену поліефірну смолу ENYDYNE H 68372 TAE, яка має у своєму складі інгібітор для попередження миттєвої полімеризації. Слід зазначити, що рекомендована оптимальна температура зшивання даної поліефірної смоли співпадає з температурою зшивання епоксидного зв'язувача – $T = 393 \text{ K}$.

Для полімеризації епоксидного компонента використовували твердник холодного тверднення поліетиленполіамін, а для поліефірного компонента – ініціатор для поліефірних смол Butanox-M50, що є перекисом

метилетилкетону і містить низьку кількість води та мінімальну кількість полярних з'єднань, порівняно з етиленгліколем.

Поєднання компонентів композиту за вищезазначених пропорцій 10:8 та 10:1 дозволяє отримати матрицю з підвищеними адгезійними властивостями та матеріал з підвищеними когезійними властивостями відповідно.

Епокси-поліефірний адгезив формують і наносять на поверхню за наступним режимом. Попереднє дозування епоксидного та поліефірного компонентів зв'язувача та їх твердників. Проведення гідродинамічного суміщення епоксидного олігомеру та поліефірної смоли упродовж $t = 5 \pm 0,1$ хв; введення твердника ПЕПА та перемішування композиції упродовж $t = 5 \pm 0,1$ хв; введення твердника Butox-M50 та перемішування композиції упродовж $t = 3 \pm 0,1$ хв; нанесення композицій на попередньо обезжирену поверхню (пульверизаційним методом, або механічним), товщина адгезійного шару при цьому має становити 0,1...0,5 мм; полімеризація адгезійного матеріалу (при температурі $T = 293 \dots 323$ К впродовж часу $t = 30 \dots 120$ хв.). Для релаксації залишкових напружень і підвищення експлуатаційних характеристик повний час полімеризації становить 72 год.

Епокси-поліефірну матрицю з когезійними властивостями формують і наносять на поверхню за наступною технологією. Попереднє дозування епоксидної діанової смоли ЕД-20 та поліефірної смоли ENYDYNE H 68372 ТАЕ та їх твердників. Проведення гідродинамічного суміщення епоксидного олігомеру та поліефірної смоли упродовж $t = 5 \pm 0,1$ хв; введення твердника ПЕПА та перемішування композиції упродовж $t = 5 \pm 0,1$ хв; введення твердника Butox-M50 та перемішування композиції упродовж $t = 3 \pm 0,1$ хв; вакуумування композиції впродовж часу $t = 40 \dots 60$ хв; витримання композиції на повітрі впродовж часу $t = 24$ год; підігрівання композиції до температури $T = 393$ К і її витримання при даній температурі впродовж часу $t = 2$ год; охолодження композиції і її витримання на повітрі впродовж часу $t = 24$ год.

ЕПК-1. Епокси-поліефірний композит з підвищеною ударостійкістю та стійкістю до агресивних середовищ. Основне призначення: використання полімерного матеріалу заплановано для підвищення експлуатаційних властивостей поверхонь обладнання та пристроїв, які експлуатуються в умовах впливу агресивного середовища та ударних навантажень; як компаунд для відновлення конструкцій корпусу малотоннажних суден.

Розроблений композит складається з адгезійного шару, що забезпечує підвищення адгезійної міцності композиту до основи, та функціонального шару, який наносять на частково полімеризований епокси-поліефірний адгезійний шар (впродовж часу $t = 80 \dots 120$ хв) з метою поліпшення фізико-механічних властивостей. Зменшення вартості використання розробленого покриття, порівняно з відомими матеріалами, забезпечується за рахунок збільшення міжремонтного періоду експлуатації обладнання та установок. При цьому, слід зазначити, що вартість інгредієнтів не є високою, а вміст наповнювачів є гомеопатичним, що не особливо впливає на вартість самого покриття. При використанні запропонованого покриття збільшується термін експлуатації технічного устаткування і засобів транспорту.

Технологія формування ЕПК-1 складається з таких операцій:

- підготовка поверхні, яка полягає в очищенні від забруднень, вологи, мастил та різних нерівностей (окалина, іржа) методом піскоструминної обробки та очищувачем/знежирювачем;
- для металевих поверхонь, які піддаються впливу морської води або інших сольових розчинів, піскоструминну обробку та обробку струменем води під високим тиском повторюють з інтервалом 10...12 год, для видалення солей з поверхні металу;
- приготування незалежно композицій для адгезійного і функціонального шарів;
- ультрафіолетова обробка функціонального шару;
- нанесення адгезійного шару;
- нанесення функціонального шару (формування деталі у формі);

- полімеризація композитних матеріалів, температурно-часові режими якої наведено при описі технології зшивання епокси-поліефірної матриці.

- відновлення поверхні (ремонт) необхідно проводити якомога швидше, для усунення будь-яких змін або забруднень підготовленої поверхні.

Склад матеріалу ЕПК -1:

Адгезійний шар складається з наступних компонентів: мас.ч.:

- епоксидна діанова смола	100
- поліефірна смола	80
- твердник для епоксидного діанового олігомеру	10
- твердник для поліефірної смоли	1,5

Функціональний шар складається з наступних компонентів: мас.ч.:

- епоксидна діанова смола	100
- поліефірна смола	10
- твердник для епоксидного діанового олігомеру	10
- твердник для поліефірної смоли	1,5
- модифікатор метилендіфенілдізоціанат	0,25
- мікрослюда	20
- гексагональний нітрид бору	60

ЕПК-2. Епокси-поліефірний композит з підвищеними трибологічними властивостями. Основне призначення: використання полімерного матеріалу – підвищення зносостійкості деталей транспортних засобів, які експлуатуються в умовах впливу агресивного середовища та ударних навантажень; як композитний матеріал для виготовлення підшипників для палубного обладнання, а саме: брашпилів, швартових шпилів, кіпових планок з наміткою, швартових лебідок, кабестанів, ключів з поворотними роульсами та ін.

Склад матеріалу ЕПК -2 (мас.ч.):

- епоксидна діанова смола	100
- поліефірна смола	10
- твердник для епоксидного діанового олігомеру	10

- твердник для поліефірної смоли	1,5
- модифікатор метилендіфенілдізоціанат	0,25
- мікрослюда	30
- оксид міді (CuO)	60

Технологія формування ЕПК-2 складається з операцій, які використовують для формування ЕПК-1.

Таблиця 5.12

Порівняльні показники властивостей розроблених і відомих
композитних матеріалів та покриттів на їх основі

Показник	ЕПК-1	ЕПК-2	ПК-4	ПК-5	ЕКМ-1
Руйнівні напруження при згинанні, $\sigma_{зг}$, МПа	36,5	48,3	43,0	35,0	28,6...35,6
Модуль пружності при згинанні, E , ГПа	7,6	5,8	7,2	0,9	5,4...5,8
Ударна в'язкість, W , кДж/м ²	7,0	7,2	3,3	6,2	7,0...7,4
Коефіцієнт термічного розширення, α , К ⁻¹ × 10 ⁻⁵	6,0	2,5	4,3	10,0	6,6
Теплостійкість (за Мартенсом), T , К	361	367	364	333	349...350
Коефіцієнт тертя, f (без мащення)	–	0,33...0,35	0,7	0,32...0,38	1,5...1,6
Коефіцієнт тертя, f (у середовищі морської води)	–	0,08...0,09	0,3	0,18...0,25	0,23...0,24
Час повної полімеризації, год	72...85	72...85	20...24	90...95	72...85
Вартість покриття, у.о./кг	37	25	166	145	32

Примітка: ЕПК-1, ЕПК-2 – розроблені нові епокси-поліефірні покриття; ПК-4 – Belzona 1111 (Великобританія); ПК-5 – Thordon XL (Канада); ЕКМ-1 матеріал, який містить в своєму складі епоксидний діановий олігомер Ероху 525 (100 мас.ч.), твердник поліетиленполіамін (5 мас.ч.), твердник Telalit 410 (5 мас.ч.), антифрикційний графіт марки АГ-1500 (63...80 мкм) (60 мас.ч.), перліт (5...10 мкм) (20 мас.ч.) [129]

Розроблені зносостійкі матеріали на основі епокси-поліефірного зв'язувача випробувано і впроваджено на підприємстві ТОВ «Шипярд1930»

для захисту та відновлення елементів допоміжного устаткування суден (додат. А). Встановлено підвищення антифрикційних властивостей елементів допоміжного обладнання та апаратури у 2,0...2,2 разів, що дозволило підвищити їх міжексплуатаційний період та отримати економічну ефективність застосування розроблених композитних матеріалів.

Розроблені композитні матеріали та технології їх формування впроваджено на підприємстві «Lakiernictwo Samochodowe» (м. Гнезно, Польща), що дозволило отримати підвищення трибологічних характеристик деталей засобів транспорту у 2,0...2,5 разів (додат. Б). Це свідчить про доцільність використання матеріалів на основі епокси-поліефірних композитів у деталях вузлів тертя.

Додатково розробки наповнених епокси-поліефірних композитів, дослідження їх адгезійних, фізико-механічних, трибологічних властивостей та технологічного процесу формування впроваджено в навчальному процесі (додат. В).

5.5. Висновки

5.5.1. За результатами дослідження можна зробити наступні висновки. Експериментально встановлено, що при сухому терті показник температури дослідного зразка у області механічної взаємодії поверхонь суттєво зростає із збільшенням шляху тертя до $T_k = 366...369$ К. Коефіцієнт тертя при цьому становить $f = 0,33...0,35$. Доведено, що поліпшеними трибологічними характеристиками відрізняється композитний матеріал, який випробовували у середовищі морської води. Температура у області тертя є стабільною і становить – $T_k = 295...298$ К. При цьому коефіцієнт тертя становить $f = 0,08...0,09$, що є у 3...4 рази нижчим порівняно з КМ, який випробовували при сухому терті. Крім того, встановлено, що шлях притирання за різних умов значно не відрізняється і становить $L = 5500...6000$ м.

Методом оптичної мікроскопії досліджено вихідну поверхню КМ та поверхню зразків після випробування, що підтвердило результати експериментальних трибологічних досліджень. Встановлено, що при випробуванні композиту в умовах середовища морської води інтенсивність ліній тертя є меншою, порівняно із зразком, який випробували при сухому терті. Також лінії відрізняються плавністю переходів, що підтверджує різницю у отриманих показників трибологічних властивостей. Детально проаналізовано поверхні тертя з допомогою скануючого електронного мікроскопу, що дозволило стверджувати про безпосередню участь наповнювачів у процесі терті трибопари «контртіло-композитний матеріал».

За допомогою рентгенівського мікроаналізу досліджено поелементний склад поверхонь КМ. У вихідному матеріалі встановлено наявність таких хімічних елементів: Al (1,46%), Si (2,26%), K (0,86%), що вказує на розміщення на поверхні зразка наповнювача мікросліди, а також вказує на розміщення добавки CuO у приповерхневому шарі матриці. Проаналізовано, що при сухому терті вміст Al підвищується до 2,13%, K – до 1,3%, Si – до 2,98 % та отримано значення включень Феруму у кількості 3,43%. Це свідчить про взаємодію контртіла з КМ під час тертя.

Експериментально доведено максимальні показники вмісту Феруму (4,02%) і Оксигену (21,09%) при випробуванні композиту в умовах впливу агресивного середовища морської води, що вказує на ефект часткового перенесення при терті. Водночас зроблено припущення про пасивацію металу (контртіла), завдяки якому утворюється третє тіло між поверхнями тертя, внаслідок чого підвищуються триботехнічні характеристики матеріалу. Зокрема, на поверхні зразка вміст Купруму серед досліджуваних матеріалів є максимальним – 9,74%, що дозволяє отримати мінімальний знос КМ під час випробування.

5.5.2. Досліджено трибологічні властивості антифрикційних матеріалів на основі композиту з двома дисперсними наповнювачами: слюда і CuO.

Аналізуючи отримані результати випробування розробленого КМ при сухому терті та у мастильному середовищі, можна відмітити наступне.

Встановлено, що коефіцієнт тертя залежить від складу композиту, технології його отримання та умов випробування. Доведено, що температура в області контакту при терті в мастильному матеріалі залишається стабільною і становить $T_k = 293...295$ К. Низькими показниками інтенсивності зносу та коефіцієнту тертя відрізняється матеріал, який випробовували у мастилі – $I_m = 0,25...0,30$ мг/км, $f = 0,03...0,04$. Шлях припрацювання за даних умов становить $L = 1500...2000$ м. Це зумовлено тим, що при введенні дисперсних наповнювачів має місце підвищення міцності КМ. А це, у свою чергу, сприяє зменшенню коефіцієнту тертя та підвищенню зносостійкості КМ.

В результаті дослідження поверхні тертя КМ методом оптичної мікроскопії підтверджено дані, отримані на першому етапі експерименту. Встановлено, що підвищення показів коефіцієнту тертя на шляху притирання $L = 6000...10000$ м є наслідком схоплювання та перенесення матеріалу КМ. Констатовано, що на трибологічні властивості впливають зносостійкість інгредієнтів композиту, степінь шорсткості поверхні, схоплювання, заїдання, задири, наявність та розміщення антифрикційних наповнювачів. Виявлено фазову гетерогенність системи КМ, що сприяє швидшому припрацюванню зразка. Підтверджено, що інтенсивність зносу при сухому терті вища, ніж із мастильним матеріалом. Проаналізовано, що частки наповнювача рівномірно розташовані на поверхні тертя і можна стверджувати про їх безпосередню участь у фрикційному контакті.

Методом скануючої електронної мікроскопії проведено аналіз мікроструктури поверхні тертя зразків та встановлено елементний склад. За результатами дослідження встановлено, що спектр 2 характеризується наступним ваговим вмістом основних елементів: С – 19,80 %, О – 29,79 %, Al – 14,88 %, Si – 21,35 % і К – 9,63 % від загального складу з незначним вмістом Na та Fe. Це свідчить про розміщення часток слюди в композиті. Спектру 3 відповідає ваговий вміст хімічних елементів: С – 49,76 %, O – 40,12 %, Al – 1,02 %, Si – 1,02 %, K – 1,02 %, Fe – 1,02 %, Na – 1,02 %.

O – 12,81 %, Cu – 37,43 %. Наявність зазначених атомів ідентифікує структурні елементи поверхні КМ, ідентичні вибраному, як мікродисперсні частки оксиду двовалентного Купруму. Виявлено, що Купрум (II) оксид розташований в приповерхневому шарі, і не вступає в процес тертя на початковому етапі припрацювання матеріалу. Спектр 4 відрізняється наступним вмістом атомів хімічних елементів у ваговому співвідношенні: C – 74,49 %, O – 24,00 %, Al – 0,32 %, Si – 0,45 % і Cl – 0,74 %. Це свідчить про те, що вибраний спектр відповідає матриці композиту з незначними частками перенесеного матеріалу. Підтверджено, що система є гетерогенною, дисперсні наповнювачі рівномірно розподілені у об'ємі матриці. Наявні процеси руйнування і виділення матеріалу з поверхні КМ не розміщені безпосередньо навколо дисперсних часток, що вказує на їх міцне зчеплення з макромолекулами матриці згідно з молекулярною теорією адгезії. Встановлено, що кожна з досліджуваних поверхонь тертя формується внаслідок окремої контактної взаємодії мікровиступів робочої пари, що підтверджено зміною співвідношення атомів на поверхні до і після випробування, та наявністю часток Fe (0,71 %).

Результати рентгеноспектрального аналізу хімічного складу КМ підтверджують початкове припущення про розташування елементів на поверхні зразка згідно із забарвленістю об'єктів мікрорельєфу. Підтверджено, що якісний склад спектрів відповідає кількісному аналізу хімічних елементів. Дані експерименту також підтверджено дослідженням поверхні в режимі фазового контрасту. Розподіл таких елементів, як O, Al, Si та K співпадає з розміщенням часток наповнювача мікрослюди на світлинні мікроструктури поверхні тертя зразка. Зображення елементу Cu відображає розміщення дисперсних часток наповнювача CuO.

5.5.3. В результаті проведення експерименту досліджено ударну в'язкість розробленого композитного матеріалу двома методами. Встановлено, що витримування зразків упродовж 30 діб в агресивних середовищах: масляне середовище, морська вода, річкова вода, бензин та

лужне середовище (NaOH (50%)) суттєво не впливає на здатність полімерного матеріалу чинити опір ударним навантаженням. За першою методикою ударна в'язкість зразків, які витримували на повітрі становила $W' = 4,2 \text{ Дж/м}^2$ (відповідно за другою методикою – $W'' = 7,0 \text{ кДж/м}^2$). Слід зазначити, що на руйнування контрольного зразка витрати енергії становили $E_p = 0,92 \text{ Дж}$. На кривих залежності «навантаження–час» і «навантаження–деформація» визначено стадії росту магістральної тріщини: початок зростання тріщини, стабільне поширення і нестійке зростання тріщини. Якісно підтверджено етапи росту макротріщини на зображеннях поверхонь зламу. Знайдено час зростання макротріщини до ініціювання її росту – для зразка, який витримували на повітрі $\tau = 0,16 \text{ мс}$). Значення максимального навантаження, яке призводить до руйнування зразка отримали на рівні $P_{\max} = 2,47 \text{ кН}$. Критична деформація зразка при визначеному навантаженні – $l_d = 0,92 \text{ мм}$.

Встановлено відносну зміну маси зразків, які витримувались в різних агресивних середовищах. Визначено, що композитний матеріал за вмісту $q = 60 \text{ мас.ч.}$ гексагонального нітриду бору та $q = 20 \text{ мас.ч.}$ слюди характеризується зниженням адсорбції середовища на поверхні матеріалу: зразок, який витримували на повітрі – $\Delta m = 0,12 \%$, в масляному середовищі – $\Delta m = 0,09 \%$, середовищі морської води – $\Delta m = 0,20 \%$, річкової води – $\Delta m = 0,23 \%$, бензину – $\Delta m = 0,11 \%$, NaOH (50%) – $\Delta m = 0,07 \%$.

Отримані результати підтверджено дослідженням перебігу фізико-хімічних процесів у КМ, витриманого у агресивних середовищах. Досліджуваний композитний матеріал характеризується наявністю однакових зв'язків. ІЧ-спектральний порівняльний аналіз дозволив виявити характеристичні смуги поглинання і параметри їх інтенсивності.

Підвищення інтенсивності гідроксильних груп, а отже, і активності поверхні матеріалу, виявлено для зразку, який витримували у середовищі бензину.

Результати дослідження ударної в'язкості, зміни маси зразків та ІЧ-спектральний аналіз дозволяють стверджувати про здатність розробленого

КМ чинити опір агресивному середовищу, в якому перебували зразки. Отже, це підтверджує доцільність використання композитного матеріалу та покриття на його основі для захисту деталей і механізмів морського та річкового транспорту.

5.5.4. Розроблені зносостійкі матеріали на основі епокси-поліефірного зв'язувача випробувано і впроваджено на підприємстві ТОВ «Шипярд1930» для захисту та відновлення елементів допоміжного устаткування суден. Встановлено підвищення антифрикційних властивостей елементів допоміжного обладнання та апаратури у 2,0...2,2 разів, що дозволило підвищити їх міжексплуатаційний період та отримати економічну ефективність застосування розроблених композитних матеріалів.

Розроблені композитні матеріали та технології їх формування впроваджено на підприємстві «Lakiernictwo Samochodowe» (м. Гнезно, Польща), що дозволило отримати підвищення трибологічних характеристик деталей засобів транспорту у 2,0...2,5 разів. Це свідчить про доцільність використання матеріалів на основі епокси-поліефірних композитів у деталях вузлів тертя. Додатково результати впроваджено в навчальному процесі.

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ ТА НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ

У дисертаційній роботі вирішена науково-технічна задача – створення нових модифікованих ультрафіолетовим опроміненням епокси-поліефірних композитних матеріалів і покриттів на їх основі з поліпшеними властивостями для збільшення ресурсу експлуатації технологічного устаткування, зокрема морського і річкового транспорту. Вирішення наукової задачі полягає у дослідженні і науково-обґрунтованому керуванні процесами структуроутворення у результаті фізико-хімічного модифікування зв'язувача, а також у встановленні механізмів підвищення характеристик композитів, що дозволяє збільшити міжремонтний період експлуатації захисних покриттів без погіршення їх властивостей. У результаті виконання роботи отримано такі основні результати:

1. Експериментально доведено, що для формування покриттів з поліпшеними когезійними властивостями у вигляді зв'язувача необхідно використовувати композицію наступного складу: епоксидний олігомер марки ЕД-20 (100 мас.ч.), поліефірна смола марки ENYDYNE H 68372 TAE (10 мас.ч.), твердник ПЕПА (10 мас.ч.), твердник Butanox-M50 (1,5 мас.ч.), модифікатор 4,4-MDI (0,25 мас.ч.). Така композитна матриця характеризується наступними властивостями: модуль пружності при згинанні – $E = 3,4$ ГПа, руйнівні напруження при згинанні – $\sigma_{32} = 50,0$ МПа, ударна в'язкість – $W = 5,9$ кДж/м².

2. Доведено механізм фізико-хімічної взаємодії модифікатора метилендіфенілдіізоціанату на процеси структуроутворення епокси-поліефірних матеріалів, який полягає у взаємодії функціональних груп –NCO модифікатора з гідроксильними та третинними аміногрупами епоксидного зв'язувача, а також з карбоксильними групами поліефірної смоли. Це дозволяє за незначного вмісту модифікатора (0,25 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидної смоли) підвищити у комплексі фізико-механічні та теплофізичні властивості матеріалів. Показано, що для формування полімерного матеріалу з поліпшеними адгезійними властивостями слід використовувати матрицю

наступного складу: епоксидний олігомер марки ЕД-20 (100 мас.ч.), поліефірна смола марки ENYDYNE H 68372 TAE (80 мас.ч.), твердник ПЕПА (10 мас.ч.), твердник Butox-M50 (1,5 мас.ч.), модифікатор 4,4-MDI (0,25 мас.ч.).

3. Досліджено активність та морфологію поверхні дисперсних наповнювачів і встановлено, що для слюди-мусковіт за розміру часток $d = 20 \dots 40$ мкм питома площа поверхні становить $S_{w1} = 0,89$ м²/г, для h-BN, CuO та WS₂ – $S_{w2} = 1,17$ м²/г, $S_{w3} = 0,19$ м²/г, $S_{w4} = 0,12$ м²/г відповідно. Методом ІЧ-спектрального аналізу встановлено, що частки слюди, h-BN, CuO, WS₂ характеризуються значною інтенсивністю смуг поглинання поверхнево-активних O–H, C=O, C–H, –CH₂–, NH₂ груп. Результати дослідження питомої площі поверхні та ІЧ-спектрального аналізу порошкоподібних матеріалів дозволяють стверджувати про ефективність використання даних порошоків у вигляді антифрикційних наповнювачів для епокси-поліефірних композитів.

4. Проведено комплексні дослідження впливу ультрафіолетового опромінення хвиль різної довжини на властивості епокси-поліефірних композитів. Доведено ефективність попередньої обробки ультрафіолетовим опроміненням модифікованого епокси-поліефірного зв'язувача за тривалості опромінення $\tau = 5$ хв та довжини хвилі $\lambda = 365$ нм. Встановлено підвищення показників фізико-механічних і теплофізичних властивостей матеріалів, а саме: руйнівні напруження при згинанні – від $\sigma_{32} = 50,0$ МПа (для модифікованої 4,4-MDI матриці) до $\sigma_{32} = 57,0$ МПа, модуль пружності при згинанні – від $E = 3,4$ ГПа до $E = 3,7$ ГПа, ударна в'язкість – від $W = 5,9$ кДж/м² до $W = 8,9$ кДж/м², теплостійкість – від $T = 348$ К до $T = 354$ К.

5. Оптимізовано склад двокомпонентного бідисперсного наповнювача у епокси-поліефірному зв'язувачі для формування композитних матеріалів з використанням ортогонального центрального композиційного планування експерименту. Обґрунтовано необхідність формування двох матеріалів з покращеними трибологічними властивостями з додаванням дисперсних часток у розроблений зв'язувач: 1-ий – введення як основного наповнювача слюди (20...30 мас.ч.) та додаткового – CuO (60 мас.ч.); 2-ий – введення як

основного наповнювача слюди (20...30 мас.ч.) та додаткового – h-BN (40...60 мас.ч.). Введення у зв'язувач таких добавок у комплексі (за умови різної дисперсності) дозволить отримати додаткове поліпшення антифрикційних властивостей композитних матеріалів за рахунок взаємодії поверхневих груп часток з активними центрами епокси-поліефірного зв'язувача, що дозволить суттєво підвищити трибологічні характеристики композитів та покриттів на їх основі для деталей засобів транспорту.

6. Встановлено поліпшення трибологічних властивостей розробленого епокси-поліефірного композитного матеріалу: епоксидний олігомер марки ЕД-20 (100 мас.ч.), поліефірна смола марки ENYDYNE H 68372 TAE (10 мас.ч.), твердник ПЕПА (10 мас.ч.), твердник Butanox-M50 (1,5 мас.ч.), модифікатор 4,4-MDI (0,25 мас.ч.), слюда (30 мас.ч.), CuO (60 мас.ч.). Доведено, що при випробуванні композиту в агресивних середовищах морської води та мастильного середовища порівняно з композитними матеріалами, які випробовували при сухому терті, коефіцієнт тертя знижується від $f = 0,33...0,35$ до $f = 0,07...0,09$ (морська вода) та $f = 0,02...0,04$ (мастильне середовище) відповідно. Обґрунтовано, що інтенсивність зношування такого матеріалу знижується від $I_m = 4,30...5,30$ мг/км до $I_m = 0,10...0,15$ мг/км (морська вода) та $I_m = 0,25...0,30$ мг/км (мастильне середовище), а це характеризує стійкість розробленого композитного матеріалу до зношування за впливу агресивних середовищ.

7. Розроблено композит на основі модифікованої матриці із частками слюди у кількості 20...30 мас.ч. та гексагонального нітриду бору (h-BN) у кількості 40...60 мас.ч. для підвищення стійкості устаткування до ударних навантажень за впливу агресивних середовищ. Встановлено, що масляне середовище, морська вода, річкова вода, бензин та лужне середовище (NaOH (50%)) суттєво не впливають на здатність полімерного матеріалу чинити опір ударним навантаженням. Визначено, що розроблений матеріал характеризується зниженими показниками до адсорбції середовищ: відносна зміна маси композиту, який витримували на повітрі становить $\Delta m = 0,12$ %, у

масляному середовищі – $\Delta m = 0,09$ %, у середовищі морської води – $\Delta m = 0,20$ %, річкової води – $\Delta m = 0,23$ %, бензину – $\Delta m = 0,11$ %, у середовищі NaOH (50%) – $\Delta m = 0,07$ %.

8. На основі експериментальних досліджень розроблено епоксиполіефірні матеріали трибологічного призначення для підвищення експлуатаційно-ремонтних характеристик технологічного устаткування засобів транспорту, а також технологічні умови їх формування. Дослідно-промислова технологія пройшла апробацію:

- на підприємстві ТОВ «Шипярд1930» (м. Херсон, Україна) для захисту та відновлення елементів допоміжного устаткування суден; розроблені зносостійкі матеріали на основі епоксиполіефірного зв'язувача забезпечили підвищення антифрикційних властивостей елементів допоміжного обладнання у 2,0...2,2 разів;

- на підприємстві «Lakiernictwo Samochodowe» (м. Гнезно, Польща), що дозволило отримати підвищення трибологічних характеристик деталей засобів транспорту у 2,0...2,5 разів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Jin, F.-L., Li, X., Park, S.-J.: Synthesis and application of epoxy resins: A review. *J. Ind. Eng. Chem.* 29, 1–11 (2015). doi:10.1016/j.jiec.2015.03.026
2. Baley, C., Grohens, Y., Busnel, F., Davies, P.: Application of Interlaminar Tests to Marine Composites. Relation between Glass Fibre/Polymer Interfaces and Interlaminar Properties of Marine Composites. *Appl. Compos. Mater.* 11, 77–98 (2004). doi:10.1023/B:ACMA.0000012884.02847.65
3. Буря, А.И., Чичвинцева, О.П.: Применение полимерных материалов и композитов на их основе в конструкциях автомобилей. Пороги, Днепропетровск (2005)
4. Åström, B.T.: *Manufacturing of Polymer Composites*. Routledge (2018)
5. Wainwright, S.A., Biggs, W.D., Currey, J.D.: *Mechanical design in organisms*. Princeton University Press (1982)
6. Clyne, T.W., Hull, D.: *An Introduction to Composite Materials*. Cambridge University Press (2019)
7. Фабуляк, Ф.Г., Иванов, С.В., Масленнікова, Л.Д.: Хімія і технологія олігомерів. Книжкове вид-во Нац. авіац.ун-ту «НАУ-друк», Київ (2010)
8. Peters, S.T. ed: *Handbook of Composites*. Springer US, Boston, MA (1998)
9. Noton, B.R. ed: *Engineering Applications of Composites: Composite Materials (Vol. 3)*. Elsevier (2016)
10. Davies, P., Rajapakse, Y.D.S. eds: *Durability of Composites in a Marine Environment*. Springer Netherlands, Dordrecht (2014)
11. May, C. ed: *Epoxy resins: chemistry and technology*. Routledge (2018)
12. Wahab, M.A. ed: *Joining Composites with Adhesives: theory and applications*. DEStech Publications, Inc. (2015)
13. Davies, P., Chauchot, P.: Composites for Marine Applications. In: *Mechanics of Composite Materials and Structures*. pp. 249–260. Springer Netherlands, Dordrecht (1999)
14. Morev, F. V., Prokopchuk, N.R., Krutko, E.T.: Modification of epoxy resins by polyisocyanates. *Proc. BSTU. Issue 4 Chem. Org. Subst. Technol.*

- Biotechnol. 77–80 (2012)
15. Ramsdale-Capper, R., Foreman, J.P.: Internal antiplasticisation in highly crosslinked amine cured multifunctional epoxy resins. *Polymer (Guildf)*. 146, 321–330 (2018). doi:10.1016/j.polymer.2018.05.048
 16. Еселев, А.Д., Бобылев, В.А.: Отвердители для клеев на основе эпоксидных смол. *Клеи. Герметики. Технологии*. 4, (2010)
 17. Кербер, М.Л., Виноградов, В.М., Головкин, Г.С.: Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. ЦОП «Профессия», СПб. (2014)
 18. Chawla, K.K.: *Composite Materials: Science and Engineering*. Springer New York, New York, NY (2012)
 19. Стухляк, П.Д.: Эпоксидные композиты для защитных покрытий. Збруч, Тернополь (1994)
 20. Братичак, М.М., Івашків, О.П., Астахова, О.Т.: Хімічна модифікація епоксидного олігомеру ЕД-20 1,4-бутандіолом. *Доповіді Національної академії наук України*. 8, 97–102 (2014)
 21. Яцишин, О.І., Червінський, Т.І., Братичак, М.М.: Вивчення структурування епоксидної смоли ЕД-20 у присутності реакційноздатних олігомерів. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»*. 726, 467–471 (2012)
 22. До Динь, Ч., Хоанг, Т.В., Осипчук, В.С., Смирнова, С.А., Горбунова, И.Ю.: Изучения влияния отвердителя на свойства и процесс отверждения эпоксидного олигомера ЭД-20. *Пластические массы*. 10, 53–55 (2010)
 23. Сапронов, О.О.: Підвищення антикорозійних характеристик деталей суднових енергетичних установок за рахунок використання епоксикомпозитних покриттів. *Наукові нотатки*. 47, (2014)
 24. Нгуен, В.Н.: Разработка композиционных материалов на основе эпоксисодержащих олигомеров с повышенной химической и биологической стойкостью, (2019)
 25. Buketov, A. V., Stukhlyak, P.D., Dobrotvor, I.G., Mytnyk, N.M., Dolgov,

- N.A.: Effect of the nature of fillers and ultraviolet irradiation on the mechanical properties of epoxy composite coatings. *Strength Mater.* 41, 431–435 (2009)
26. Buketov, A. V., Karpenko, Y.A., Sapronov, O.O., Skirdenko, V.O.: Effect of pulsed magnetic field on properties of epoxy nanocomposites. *Metallurgy.* 51, 385 (2012)
 27. He, H., Li, K., Wang, J., Sun, G., Li, Y., Wang, J.: Study on thermal and mechanical properties of nano-calcium carbonate/epoxy composites. *Mater. Des.* 32, 4521–4527 (2011). doi:10.1016/j.matdes.2011.03.026
 28. Ruggiero, A., Merola, M., Carlone, P., Archodoulaki, V.-M.: Tribo-mechanical characterization of reinforced epoxy resin under dry and lubricated contact conditions. *Compos. Part B Eng.* 79, 595–603 (2015). doi:10.1016/j.compositesb.2015.05.015
 29. Pan, G., Guo, Q., Ding, J., Zhang, W., Wang, X.: Tribological behaviors of graphite/epoxy two-phase composite coatings. *Tribol. Int.* 43, 1318–1325 (2010). doi:10.1016/j.triboint.2009.12.068
 30. Jones, F.R.: Unsaturated Polyester Resins. In: *Brydson's Plastics Materials*. pp. 743–772. Elsevier (2017)
 31. Kandola, B.K., Krishnan, L., Ebdon, J.R.: Blends of unsaturated polyester and phenolic resins for application as fire-resistant matrices in fibre-reinforced composites: Effects of added flame retardants. *Polym. Degrad. Stab.* 106, 129–137 (2014). doi:10.1016/j.polymdegradstab.2013.12.021
 32. Visco, A.M., Calabrese, L., Cianciafara, P.: Modification of polyester resin based composites induced by seawater absorption. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 39, 805–814 (2008). doi:10.1016/j.compositesa.2008.01.008
 33. Тхір, І.Г., Гуменецький, Т.В.: Фізико-хімія полімерів. вид. нац. універ. «Львівська політехніка», Львів (2005)
 34. Rohani, M.R.: The investigation of shrinkage control in unsaturated polyester composites, (2011)
 35. Yang, Y., Lee, L.: Microstructure formation in the cure of unsaturated

- polyester resins. *Polymer (Guildf)*. 29, 1793–1800 (1988). doi:10.1016/0032-3861(88)90393-X
36. Sanchez, E.M.S., Zavaglia, C.A.C., Felisberti, M.I.: Unsaturated polyester resins: influence of the styrene concentration on the miscibility and mechanical properties. *Polymer (Guildf)*. 41, 765–769 (2000). doi:10.1016/S0032-3861(99)00184-6
37. He, S., Petkovich, N.D., Liu, K., Qian, Y., Macosko, C.W., Stein, A.: Unsaturated polyester resin toughening with very low loadings of GO derivatives. *Polymer (Guildf)*. 110, 149–157 (2017). doi:10.1016/j.polymer.2016.12.057
38. Lin, J., Zhong, B., Jia, Z., Hu, D., Ding, Y., Luo, Y., Jia, D.: In-situ fabrication of halloysite nanotubes/silica nano hybrid and its application in unsaturated polyester resin. *Appl. Surf. Sci.* 407, 130–136 (2017). doi:10.1016/j.apsusc.2017.02.149
39. Lavoratti, A., Scienza, L.C., Zattera, A.J.: Dynamic-mechanical and thermomechanical properties of cellulose nanofiber/polyester resin composites. *Carbohydr. Polym.* 136, 955–963 (2016). doi:10.1016/j.carbpol.2015.10.008
40. Nagaraju, B., Ramji, K., Prasad, V.S.R.K.: Studies on tribology properties of ZnO filled polymer nanocomposites. *ARNP J. Eng. Appl. Sci.* 6, 75–82 (2011)
41. Ibrahim, R.A.: Tribological performance of polyester composites reinforced by agricultural wastes. *Tribol. Int.* 90, 463–466 (2015). doi:10.1016/j.triboint.2015.04.042
42. Hou, Y., Hu, W., Gui, Z., Hu, Y.: Effect of cuprous oxide with different sizes on thermal and combustion behaviors of unsaturated polyester resin. *J. Hazard. Mater.* 334, 39–48 (2017). doi:10.1016/j.jhazmat.2017.03.051
43. Яковенко, Т.Т., Бабаханова, Т.Г., Слімаковський, І.В.: Модифікація ненасиченої полієфірної смоли полімерними додатками. (2004)
44. Суберляк, О.В., Слімаковський, І.В., Шаповал, Й.М., Яковенко, Т.Т.: Дослідження параметрів отвердження композицій на основі полієфірної

- смоли ПН-1 у присутності полімерних модифікаторів. Вісник Національного університету “Львівська політехніка.” 98–100 (2002)
45. Shimbo, M., Ochi, M., Inamura, T., Inoue, M.: Internal stress of epoxide resin modified with spiro ortho-ester type resin. *J. Mater. Sci.* 20, 2965–2972 (1985). doi:10.1007/BF00553061
 46. Пшихачев, А.Г., Тхакахов, Р.Б., Жазаева, Е.М., Кумыков, Т.С., Карамурзов, Б.С., Тхакахов, Э.Р.: Влияние наноразмерных наполнителей на структуру и деформационно-прочностные характеристики полимерных смесей на основе СКН и ПВХ. *Пластические массы.* 4, 3–7 (2012)
 47. Охлопкова, А.А., Петрова, П.Н., Гоголева, О.В.: Разработка полимерных нанокомпозитов триботехнического назначения для нефтегазового оборудования. *Сетевое издание «Нефтегазовое дело».* 4, (2009)
 48. Бобрышев, А.Н., Туманова, Н.Н., Перцев, В.Т., Зубарев, П.А., Кувшинов, П.И.: Химическая стойкость смесевых полимерных композитов в агрессивных средах. *Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения.* 5, 26–32 (2012)
 49. Гірченко, А.Г., Горєлов, Б.М., Малашенков, С.П., Міщенко, В.М., Старокадомський, Д.Л., Шевляков, Ю.А.: Розширення функціональності полімерних композитних матеріалів. *Поверхность.* 3, 222–237 (2011)
 50. Старокадомский, Д.Л.: Композиты эпоксиполимера с 50 мас.% гипса, цемента и мела: оценка физико-механических свойств, химической стойкости и микроструктуры. *Вісник Українського матеріалознавчого товариства.* 1, 84–98 (2015)
 51. Соколова, Ю.А., Жарин, Д.Е.: Оптимизация составов полимерных строительных материалов с заданными технологическими и физико-механическими свойствами. *Асад. Архитектура и строительство.* 1, 105–108 (2011)

52. Михайлов, М.И., Карпов, А.А., Плескачевский, Ю.М.: Исследование влияния компонентов композиционного материала на основе эпоксиполиэфирных смол на его свойства. Вестник Гомельского государственного технического университета им. ПО Сухого. 3–4, (2008)
53. Jahani, Y., Ehsani, M.: The rheological modification of talc-filled polypropylene by эпоху-polyester hybrid resin and its effect on morphology, crystallinity, and mechanical properties. *Polym. Eng. Sci.* 49, 619–629 (2009). doi:10.1002/pen.21294
54. Mottershead, B., Eichhorn, S.J.: Deformation micromechanics of model regenerated cellulose fibre-epoxy/polyester composites. *Compos. Sci. Technol.* 67, 2150–2159 (2007). doi:10.1016/j.compscitech.2006.11.003
55. Кіндрачук, М.В., Лабунець, В.Ф., Пашечко, М.І., Корбут, Є.В.: Трибологія. Вид-во НАУ «НАУ-друк», Київ (2009)
56. Sapronov, O., Buketov, A., Sapronova, A., Sotsenko, V., Brailo, M., Yakushchenko, S., Maruschak, P., Smetankin, S., Kulinich, A., Kulinich, V., Poberezhna, L.: The Influence of the Content and Nature of the Dispersive Filler at the Formation of Coatings for Protection of the Equipment of River and Sea Transport. *SAE Int. J. Mater. Manuf.* 13, 05-13-01–0006 (2020). doi:10.4271/05-13-01-0006
57. Zeren, A.: Embeddability behaviour of tin-based bearing material in dry sliding. *Mater. Des.* 28, 2344–2350 (2007). doi:10.1016/j.matdes.2006.06.020
58. Kim, S.S., Yu, H.N., Hwang, I.U., Lee, D.G., Kim, S.N., Suzuki, K., Sada, H.: The Sliding Friction of Hybrid Composite Journal Bearing Under Various Test Conditions. *Tribol. Lett.* 35, 211–219 (2009). doi:10.1007/s11249-009-9450-6
59. Litwin, W., Dymarski, C.: Experimental research on water-lubricated marine stern tube bearings in conditions of improper lubrication and cooling causing rapid bush wear. *Tribol. Int.* 95, 449–455 (2016). doi:10.1016/j.triboint.2015.12.005
60. Leszczyńska-Madej, B., Madej, M.: The Properties of Babbitt Bushes in Steam

- Turbine Sliding Bearings. *Arch. Metall. Mater.* 56, 805–812 (2011). doi:10.2478/v10172-011-0089-6
61. Lin, C.-M., Chiou, Y.-C., Lee, R.-T.: Pitting mechanism on lubricated surface of babbitt alloy/bearing steel pair under ac electric field. *Wear.* 249, 132–141 (2001). doi:10.1016/S0043-1648(01)00528-2
 62. Wu, H., Zhu, S., Cheng, J., Qiao, Z., Yang, J.: Tribological Behavior of Tin-Based Babbitt Alloy Lubricated by Seawater. *Tribol. Trans.* 59, 838–844 (2016). doi:10.1080/10402004.2015.1110863
 63. Wu, H., Bi, Q., Zhu, S., Yang, J., Liu, W.: Friction and wear properties of Babbitt alloy 16-16-2 under sea water environment. *Tribol. Int.* 44, 1161–1167 (2011). doi:10.1016/j.triboint.2011.05.007
 64. Khonsari, M.M., Booser, E.R.: *Applied tribology: bearing design and lubrication.* John Wiley & Sons (2017)
 65. KINGSBURY, I.: *A General Guide to the Principles, Operation and Troubleshooting of Hydrodynamic Bearings.* Philadelphia (1997)
 66. Stachowiak, G., Batchelor, A.W.: *Engineering tribology.* Butterworth-Heinemann (2013)
 67. McLaren, K.G., Tabor, D.: The frictional properties of lignum vitae. *Br. J. Appl. Phys.* 12, 118–120 (1961). doi:10.1088/0508-3443/12/3/308
 68. Kim, S.S., Yu, H.N., Hwang, I.U., Lee, D.G.: Characteristics of wood–polymer composite for journal bearing materials. *Compos. Struct.* 86, 279–284 (2008). doi:10.1016/j.compstruct.2008.03.011
 69. Blanchet, T.A.: *Friction, wear and PV limits of polymers and their composites.* Tribology data handbook (1997)
 70. Ginzburg, B.M., Tochil’nikov, D.G., Bakhareva, V.E., Anisimov, A. V., Kireenko, O.F.: Polymeric materials for water-lubricated plain bearings. *Russ. J. Appl. Chem.* 79, 695–706 (2006). doi:10.1134/S1070427206050016
 71. Hirani, H., Verma, M.: Tribological study of elastomeric bearings for marine propeller shaft system. *Tribol. Int.* 42, 378–390 (2009). doi:10.1016/j.triboint.2008.07.014

72. Lobanoff, V.S., Ross, R.R.: Centrifugal pumps: design and application. Elsevier (2013)
73. Caraher, S.L., Chick, J.P., Mueller, M.A.: Investigation of fluid film bearings for use in direct drive linear generators in submerged wave energy converters. In: The Eighteenth International Offshore and Polar Engineering Conference. International Society of Offshore and Polar Engineers.
74. Kim, S.S., Park, D.C., Lee, D.G.: Characteristics of carbon fiber phenolic composite for journal bearing materials. *Compos. Struct.* 66, 359–366 (2004). doi:10.1016/j.compstruct.2004.04.057
75. Горячева, И.Г., Анисимов, А.В., Бахарева, В.Е., Лишевич, И.В., Портянкин, П.О.: Высокоскоростные подшипники скольжения из антифрикционных углепластиков, работающих при температурах до 200° С, для насосов и паровых турбин. Проблемы импортозамещения. *Насосы. Турбины. Системы.* 4, 3–15 (2015)
76. Carraher Jr, C.E. ed: Seymour/Carraher's polymer chemistry. CRC Press (2003)
77. Carraher, C.E., Moore, J.A. eds: Modification of polymers. Springer Science & Business Media (2012)
78. Mamunya, Y.P., Davydenko, V.V., Pissis, P., Lebedev, E.V.: Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders. *Eur. Polym. J.* 38, 1887–1897 (2002). doi:10.1016/S0014-3057(02)00064-2
79. Chang, L., Zhang, Z., Breidt, C., Friedrich, K.: Tribological properties of epoxy nanocomposites. *Wear.* 258, 141–148 (2005). doi:10.1016/j.wear.2004.09.005
80. Suresha, B., Chandramohan, G., Renukappa, N.M., Siddaramaiah: Mechanical and tribological properties of glass–epoxy composites with and without graphite particulate filler. *J. Appl. Polym. Sci.* 103, 2472–2480 (2007). doi:10.1002/app.25413
81. Ben Difallah, B., Kharrat, M., Dammak, M., Monteil, G.: Mechanical and tribological response of ABS polymer matrix filled with graphite powder.

- Mater. Des. 34, 782–787 (2012). doi:10.1016/j.matdes.2011.07.001
82. Zhang, G., Sebastian, R., Burkhart, T., Friedrich, K.: Role of monodispersed nanoparticles on the tribological behavior of conventional epoxy composites filled with carbon fibers and graphite lubricants. *Wear*. 292–293, 176–187 (2012). doi:10.1016/j.wear.2012.05.012
83. Sudheer, M., Madhyastha, N.K., Amanna, M.K., Jonthan, B., Jayaprakash, K.M.: Mechanical and Abrasive Wear Behavior of Metal Sulphide Lubricant Filled Epoxy Composites. *ISRN Polym. Sci.* 2013, 1–8 (2013). doi:10.1155/2013/242450
84. Jamshidi, R., Heidarpour, A., Aghamohammadi, H., Eslami-Farsani, R.: Improvement in the mechanical and tribological behavior of epoxy matrix with the inclusion of synthesized Ti₃AlC₂ MAX particles. *J. Compos. Mater.* 53, 3819–3827 (2019). doi:10.1177/0021998319848140
85. Chen, J., Yang, J., Chen, B., Liu, S., Dong, J., Li, C.: Large-scale synthesis of NbSe₂ nanosheets and their use as nanofillers for improving the tribological properties of epoxy coatings. *Surf. Coatings Technol.* 305, 23–28 (2016). doi:10.1016/j.surfcoat.2016.07.062
86. Khun, N.W., Sun, D.W., Huang, M.X., Yang, J.L., Yue, C.Y.: Wear resistant epoxy composites with diisocyanate-based self-healing functionality. *Wear*. 313, 19–28 (2014). doi:10.1016/j.wear.2014.02.011
87. Yu, S., Hu, H., Ma, J., Yin, J.: Tribological properties of epoxy/rubber nanocomposites. *Tribol. Int.* 41, 1205–1211 (2008). doi:10.1016/j.triboint.2008.03.001
88. Bazyliak, L., Bratychak, M., Brostow, W.: Peroxy derivatives of epoxy resins based on bisphenol A: Effects of quaternary ammonium salts. *Mater. Res. Innov.* 3, 132–137 (1999). doi:10.1007/s100190050138
89. Bogdanova, L.M., Kuzub, L.I., Dzhavadyan, E.A., Torbov, V.I., Dremova, N.N., Pomogailo, A.D.: Mechanical properties of epoxy composites based on silver nanoparticles formed in situ. *Polym. Sci. Ser. A.* 56, 304–310 (2014). doi:10.1134/S0965545X14030031

90. Salom, C., Prolongo, M.G., Toribio, A., Martínez-Martínez, A.J., de Cárcer, I.A., Prolongo, S.G.: Mechanical properties and adhesive behavior of epoxy-graphene nanocomposites. *Int. J. Adhes. Adhes.* 84, 119–125 (2018). doi:10.1016/j.ijadhadh.2017.12.004
91. Cha, J., Jun, G.H., Park, J.K., Kim, J.C., Ryu, H.J., Hong, S.H.: Improvement of modulus, strength and fracture toughness of CNT/Epoxy nanocomposites through the functionalization of carbon nanotubes. *Compos. Part B Eng.* 129, 169–179 (2017). doi:10.1016/j.compositesb.2017.07.070
92. Buketov, A., Saprnov, O., Brailo, M., Aleksenko, V.: Influence of the Ultrasonic Treatment on the Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Nanocomposites. *Mater. Sci.* 49, 696–702 (2014). doi:10.1007/s11003-014-9664-0
93. Kalita, H., Karak, N.: Epoxy modified bio-based hyperbranched polyurethane thermosets. *Des. Monomers Polym.* 16, 447–455 (2013). doi:10.1080/15685551.2012.747163
94. Lintschinger, J., Rauter, W.: Simultaneous determination of bisphenol A-diglycidyl ether, bisphenol F-diglycidyl ether and their hydrolysis and chlorohydroxy derivatives in canned foods. *Eur. Food Res. Technol.* 211, 211–217 (2000). doi:10.1007/s002170050026
95. Ramis, X., Salla, J.M.: Time-temperature transformation (TTT) cure diagram of an unsaturated polyester resin. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 35, 371–388 (1997). doi:10.1002/(SICI)1099-0488(19970130)35:2<371::AID-POLB13>3.0.CO;2-F
96. Zhang, M., Singh, R.P.: Mechanical reinforcement of unsaturated polyester by AL₂O₃ nanoparticles. *Mater. Lett.* 58, 408–412 (2004). doi:10.1016/S0167-577X(03)00512-3
97. Baurova, N.I., Sergeev, A.Y.: Structural studies of fracture patterns in adhesive joints after pullout testing. *Polym. Sci. Ser. D.* 7, 298–302 (2014). doi:10.1134/S1995421214040030
98. Shah, D.U., Schubel, P.J.: Evaluation of cure shrinkage measurement

- techniques for thermosetting resins. *Polym. Test.* 29, 629–639 (2010). doi:10.1016/j.polymertesting.2010.05.001
99. Gui, C., Liu, X., Wu, D., Zhou, T., Wang, G., Zhu, J.: Preparation of a New Type of Polyamidoamine and Its Application for Soy Flour-Based Adhesives. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 90, 265–272 (2013). doi:10.1007/s11746-012-2160-5
100. Guo, R., Wang, Y., Qi, Y., Talma, A.G., Zhang, J.: Initiation Mechanisms of Styrene with Methyl Ethyl Ketone Peroxide-Cobalt System. *Macromol. Res.* 26, 680–689 (2018). doi:10.1007/s13233-018-6103-3
101. Gardner, K.H., Blackwell, J.: Structure of dimethyl 4,4'-methylenebis(phenylcarbamate): a model for MDI units in polyurethane hard segments. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 36, 1972–1975 (1980). doi:10.1107/S0567740880007698
102. Vakili, H., Ramezanzadeh, B., Amini, R.: The corrosion performance and adhesion properties of the epoxy coating applied on the steel substrates treated by cerium-based conversion coatings. *Corros. Sci.* 94, 466–475 (2015). doi:10.1016/j.corsci.2015.02.028
103. Khun, N.W., Troconis, B.C.R., Frankel, G.S.: Effects of carbon nanotube content on adhesion strength and wear and corrosion resistance of epoxy composite coatings on AA2024-T3. *Prog. Org. Coatings.* 77, 72–80 (2014). doi:10.1016/j.porgcoat.2013.08.003
104. Стухляк, П.Д., Букетов, А.В.: Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані ультрафіолетовим опроміненням. Збруч, Тернопіль (2009)
105. Stukhlyak, P.D., Buketov, A. V., Panin, S. V., Maruschak, P.O., Moroz, K.M., Poltaranin, M.A., Vukherer, T., Kornienko, L.A., Lyukshin, B.A.: Structural fracture scales in shock-loaded epoxy composites. *Phys. Mesomech.* 18, 58–74 (2015). doi:10.1134/S1029959915010075
106. Buketov, A. V., Sapronov, O.O., Brailo, M. V., Maruschak, P.O., Yakushchenko, S. V., Panin, S. V., Nigalatiy, V.D.: Dynamics of destruction of epoxy composites filled with ultra-dispersed diamond under impact conditions. *Mech. Adv. Mater. Struct.* 27, 725–733 (2020).

- doi:10.1080/15376494.2018.1495788
107. Buketov, A. V., Sapronov, A.A., Buketova, N.N., Brailo, M. V., Marushak, P.O., Panin, S. V., Amelin, M.Y.: Impact Toughness of Nanocomposite Materials Filled with Fullerene C60 Particles. *Compos. Mech. Comput. Appl. An Int. J.* 9, 141–161 (2018). doi:10.1615/CompMechComputApplIntJ.v9.i2.30
 108. Buketov, A.V., Sapronov, O.O., Brailo, M.V.: Investigation of the Physico-Mechanical and Thermophysical Properties of Epoxy Composites with a Two-Component Bidisperse Filler. *Strength Mater.* 46, 717–723 (2014). doi:10.1007/s11223-014-9605-z
 109. Buketov, A., Maruschak, P., Sapronov, O., Brailo, M., Leshchenko, O., Bencheikh, L., Menou, A.: Investigation of thermophysical properties of epoxy nanocomposites. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 628, 167–179 (2016). doi:10.1080/15421406.2015.1137122
 110. Buketov, A., Brailo, M., Yakushchenko, S., Sapronov, O., Vynar, V., Bezbakh, O., Negrutsa, R.: Investigation of tribological properties of two-component bidisperse epoxy-polyester composite materials for its use in the friction units of means of sea transport. *Period. Polytech. Mech. Eng.* 63, (2019). doi:10.3311/PPme.13161
 111. Buketov, A. V., Sapronov, O.O., Brailo, M. V., Maruschak, P.O., Yakushchenko, S. V., Panin, S. V., Nigalatiy, V.D.: Dynamics of destruction of epoxy composites filled with ultra-dispersed diamond under impact conditions. *Mech. Adv. Mater. Struct.* 1–9 (2018). doi:10.1080/15376494.2018.1495788
 112. Günzler, H., Gremlich, H.U.: IR spectroscopy. An introduction. (2002)
 113. Рабек, Я., Выгодский, Я.С.: Экспериментальные методы в химии полимеров: В 2-х ч. Мир (1983)
 114. Chukanov, N. V., Chervonnyi, A.D.: Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds. Springer International Publishing, Cham (2016)
 115. Silverstein, R.M., Webster, F.X., Kiemle, D.J., Bryce, D.L.: Spectrometric

- Identification of Organic Compounds. Wiley (2014)
116. Brailo, M. V., Buketov, A. V., Yakushchenko, S. V., Sapronov, O.O., Dulebova, L.: Optimization of contents of two-component polydispersed filler by applying the mathematical design of experiment in forming composites for transport repairing. Bull. Karaganda Univ. "Mathematics" Ser. 1 (89), 93–104 (2018)
 117. Buketov, A. V., Brailo, M. V., Stukhlyak, D.P., Yakushchenko, S. V., Cherniavskiy, V.V., Husiev, V.M., Dmitriev, D.A., Yatsyuk, V.M., Bezbakh, O.M., Negrutsa, R.Y.: Optimization of components in development of polymeric coatings for restoration of transport vehicles. Bull. Karaganda Univ. "Mathematics" Ser. 4 (92), 119–131 (2018)
 118. Oughlis-Hammache, F., Hamaidi-Maouche, N., Aissani-Benissad, F., Bourouina-Bacha, S.: Central Composite Design for the Modeling of the Phenol Adsorption Process in a Fixed-Bed Reactor. J. Chem. Eng. Data. 55, 2489–2494 (2010). doi:10.1021/je900868v
 119. Kamoun, A., Samet, B., Bouaziz, J., Châabouni, M.: Application of a rotatable orthogonal central composite design to the optimization of the formulation and utilization of an useful plasticizer for cement. Analisis. 27, 91–96 (1999). doi:10.1051/analisis:1999103
 120. Brailo, M.V., Bezbakh, O.M., Husiev, V.M., Yakushchenko, S.V.: Modified epoxy matrix with improved properties for protection of transport vehicles. Bull. Karaganda Univ. "Mathematics" Ser. 3 (95), 88–100 (2019). doi:10.31489/2019M2/88-100
 121. Ramsey, P.H.: Exact Type 1 Error Rates for Robustness of Student's t Test with Unequal Variances. J. Educ. Stat. 5, 337–349 (1980). doi:10.3102/10769986005004337
 122. Lubin, G. ed: Handbook of Composites. Springer US, Boston, MA (1982)
 123. Берлин, А.А.: Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. Профессия, СПб. (2008)
 124. Buketov, A., Sapronov, O., Brailo, M., Stukhlyak, D., Yakushchenko, S.,

- Buketova, N., Saprionova, A., Sotsenko, V.: The Use of Complex Additives for the Formation of Corrosion- and Wear-Resistant Epoxy Composites. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2019, 1–5 (2019). doi:10.1155/2019/8183761
125. Браїло, М.В., Якущенко, С.В., Фесенко, І.П.: Оптимізація вмісту ініціатора у поліефірній матриці за її фізико-механічними властивостями. *Наукові нотатки.* 57, 32–36 (2017)
126. Buketov, A. V., Brailo, M. V., Yakushchenko, S. V., Yatsyuk, V.M.: Development of an Epoxy-Polyester Matrix with Improved Adhesive and Physicomechanical Properties with the Use of Isocyanate Modifier. *Mater. Sci.* 55, 168–174 (2019). doi:10.1007/s11003-019-00284-1
127. Браїло, М.В.: Дослідження впливу вмісту твердника і температури зшивання на властивості епоксидних зв'язувачі. *Вісник Житомирського державного технологічного університету. Серія: Технічні науки.* 2, 3–12 (2013)
128. Якущенко, С.В., Гусєв, В.М., Стухляк, Д.П.: Дослідження адгезійної міцності і залишкових напружень епоксидних нанокомпозитів. *Вісник ХНТУ.* 3 (66), 326–331 (2018)
129. Buketov, A.V., Brailo, M.V., Kobel'nyk, O.S., Akimov, O.V.: Tribological properties of the epoxycomposites filled with dispersed particles and thermoplastics. *Mater. Sci.* 52, 25–32 (2016). doi:10.1007/s11003-016-9922-4
130. Buketov, A. V., Saprionov, O.O., Brailo, M. V.: Investigation of the Physico-Mechanical and Thermophysical Properties of Epoxy Composites with a Two-Component Bidisperse Filler. *Strength Mater.* 46, 717–723 (2014). doi:10.1007/s11223-014-9605-z
131. Buketov, A.V., Brailo, N.V., Maruschak, P.O., Akimov, A.V., Kobelnik, O.S., Panin, S.V.: Tribological properties of epoxy composite materials for marine and river transport. In: *AIP Conference Proceedings.* p. 020020 (2016)
132. Buketov, A. V., Brailo, M. V., Yakushchenko, S. V., Saprionov, O.O., Smetankin, S.O.: The formulation of epoxy-polyester matrix with improved

- physical and mechanical properties for restoration of means of sea and river transport. *J. Mar. Eng. Technol.* 1–6 (2018). doi:10.1080/20464177.2018.1530171
133. Ходаковський, О.В., Амелін, М.Ю., Гусєв, В.М., Якущенко, С.В., Браїло, М.В.: Захисні покриття з двокомпонентною добавкою для транспортної техніки. *Науковий вісник Херсонської державної морської академії.* 2 (17), 218–229 (2017)
 134. Сапронова, А.В., Соценко, В.В., Антоніо, Б., Браїло, М.В., Якущенко, С.В.: Розроблення епоксидних композитів армованих дискретними волокнами для деталей водного транспорту. In: *Міжнародна науково-технічна конференція «Суднова енергетика: стан та проблеми».* pp. 306–308. , Миколаїв, 7-8 листопада (2019)
 135. Stukhlyak, D.P., Yakushchenko, S. V.: Influence of nanoparticles on the physical and mechanical properties of modified epoxy-composite coatings. *J. Hydrocarb. Power Eng.* 5, 14–21 (2018)
 136. Critchley, J.P., Knight, G.J., Wright, W.W.: *Heat-Resistant Polymers.* Springer US, Boston, MA (1983)
 137. Buketov, A., Brailo, M., Yakushchenko, S., Sapronova, A.: Development of Epoxy-Polyester Composite with Improved Thermophysical Properties for Restoration of Details of Sea and River Transport. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2018, 1–6 (2018). doi:10.1155/2018/6378782
 138. Кочнев, А.М., Заикин, А.Е., Галибеев, С.С., Архиреев, В.П.: *Физикохимия полимеров.* “ФЭН,” Казань (2003)
 139. Нижник, В.В., Нижник, Т.Ю.: *Фізична хімія полімерів.* Фітосоціоцентр, Київ (2009)
 140. Чернин, И.З., Смехов, В.М., Жердев, Ю.В.: *Эпоксидные полимеры и композиции.* Химия, Москва (1982)
 141. Браїло, М.В., Стухляк, Д.П., Кобельник, О.С., Якущенко, С.В., Рачинський, В.В.: Теплофізичні властивості епоксидних композитів, наповнених сумішами нанодисперсних сполук. *Вісник ХНТУ.* 1 (68), 11–

18 (2018)

142. Браїло, М.В., Кобельник, О.С., Якущенко, С.В., Нігалатій, В.Д., Мансур, А.Д.А.А.: Розроблення полімерної матриці з поліпшеними адгезійними властивостями на основі епоксидного та поліефірного зв'язуючого. In: Матеріали V Міжнародної науково-технічної конференції молодих учених та студентів „Актуальні задачі сучасних технологій“. pp. 76–76 (2016)
143. Браїло, М.В., Якущенко, С.В., Вухерех, Т.: Дослідження фізико-механічних властивостей поліефірної матриці для застосування при ремонті деталей та механізмів морського транспорту. In: матеріали IX-ї Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті (MINTT–2017)». p. 301 (2017)
144. Букетов, А.В., Браїло, М.В., Якущенко, С.В., Яцюк, В.М.: Розроблення епоксиполіефірної матриці з поліпшеними адгезійними та фізико-механічними властивостями зі застосуванням ізоціанатного модифікатора. Фізико-хімічна механіка матеріалів. 55, 31–36 (2019)
145. Abouzahr, S., Wilkes, G.L.: Structure property studies of polyester- and polyether-based MDI–BD segmented polyurethanes: Effect of one- vs. two-stage polymerization conditions. *J. Appl. Polym. Sci.* 29, 2695–2711 (1984). doi:10.1002/app.1984.070290902
146. Букетов, А.В., Браїло, М.В., Кобельник, О.С., Якущенко, С.В., Сапронова, А.В.: Розроблення епокси-поліефірної матриці з поліпшеними фізико-механічними властивостями для відновлення засобів транспорту. Наукові нотатки. 66, 30–36 (2019)
147. Wang, H., Sun, X., Seib, P.: Mechanical properties of poly(lactic acid) and wheat starch blends with methylenediphenyl diisocyanate. *J. Appl. Polym. Sci.* 84, 1257–1262 (2002). doi:10.1002/app.10457
148. Brailo, M. V., Buketov, A. V., Kobelnyk, O.S., Yakushchenko, S. V., Saproнова, A. V., Saproнов, O.O., Vasilenko, A.O.: Оптимізація вмісту добавок у епокси-поліефірному зв'язувачі для підвищення когезійної

- міцності композитів. *Sci. Bull. UNFU.* 28, 71–77 (2018).
doi:10.15421/40281114
149. Du, P., Wu, M., Liu, X., Zheng, Z., Wang, X., Joncheray, T., Zhang, Y.: Diels-Alder-based crosslinked self-healing polyurethane/urea from polymeric methylene diphenyl diisocyanate. *J. Appl. Polym. Sci.* 131, n/a-n/a (2014).
doi:10.1002/app.40234
150. Браїло, М.В., Букетов, А.В., Якущенко, С.В., Яцюк, М.В.: Дослідження теплофізичних властивостей епокси-поліефірних композитів, модифікованих метилендіфенілдіізоціанатом. *Наукові нотатки.* 63, 27–33 (2018)
151. Akimov, A. V., Buketov, A. V., Sapronov, A.A., Brailo, M. V., Yakushchenko, S. V., Smetankin, S.A.: Development of polymer composites with improved thermophysical properties for shipbuilding and ship repair. *Compos. Mech. Comput. Appl. An Int. J.* 10, 117–134 (2019).
doi:10.1615/CompMechComputApplIntJ.2018026989
152. Liston, E.M.: Plasma Treatment for Improved Bonding: A Review. *J. Adhes.* 30, 199–218 (1989). doi:10.1080/00218468908048206
153. Левицький, В.: Дослідження впливу ступеня зшивання на властивості опромінених ультрафіолетом експозидних композицій. *Вісник ТДТУ.* 14, 44–48 (2009)
154. Стухляк, П.Д., Букетов, А.В., Добротвор, І.Г.: Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані енергетичними полями. (2008)
155. Bashar, A.S., Khan, M.A., Alit, K.M.I.: UV-cured films of epoxy, polyester and urethane oligomers and their applications on hessian cloth (jute). *Radiat. Phys. Chem.* 48, 349–354 (1996). doi:10.1016/0969-806X(95)00451-3
156. Andrić, L., Terzić, A., Aćimović-Pavlović, Z., Trumić, M., Petrov, M., Pavlović, L.: A Kinetic Study of Micronization Grinding of Dry Mica in a Planetary Ball Mill. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2013, 1–6 (2013).
doi:10.1155/2013/543857
157. Patil S, T.M.: Influence of Biofield Treatment on Physical, Structural and

- Spectral Properties of Boron Nitride. *J. Mater. Sci. Eng.* 04, (2015). doi:10.4172/2169-0022.1000181
158. Tolstoy, V.P., Chernyshova, I., Skryshevsky, V.A.: Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films. John Wiley & Sons (2003)
159. Brailo, M., Buketov, A., Yakushchenko, S., Sapronov, O., Vynar, V., Kobelnik, O.: The Investigation of Tribological Properties of Epoxy-Polyether Composite Materials for Using in the Friction Units of Means of Sea Transport. *Mater. Perform. Charact.* 7, 275–299 (2018). doi:10.1520/MPC20170161
160. Huang, K.-J., Liu, Y.-J., Wang, H.-B., Gan, T., Liu, Y.-M., Wang, L.-L.: Signal amplification for electrochemical DNA biosensor based on two-dimensional graphene analogue tungsten sulfide–graphene composites and gold nanoparticles. *Sensors Actuators B Chem.* 191, 828–836 (2014). doi:10.1016/j.snb.2013.10.072
161. Senyut, V.T., Kovaleva, S.A., Mosunov, E.I., Stefanovich, A.A.: Structural and Phase Transformations in Boron Nitride Due to Attritor Treatment. *Chem. Sustain. Dev.* 17, 637–642 (2009)
162. Krishnam, M., Bose, S., Das, C.: Boron nitride (BN) nanofluids as cooling agent in thermal management system (TMS). *Appl. Therm. Eng.* 106, 951–958 (2016). doi:10.1016/j.applthermaleng.2016.06.099
163. Kedzierski, M.A.: Viscosity and density of CuO nanolubricant. *Int. J. Refrig.* 35, 1997–2002 (2012). doi:10.1016/j.ijrefrig.2012.06.012
164. An, G., Lu, C., Xiong, C.: Solid-phase reaction synthesis of mesostructured tungsten disulfide material with a high specific surface area. *Mater. Res. Bull.* 46, 1323–1326 (2011). doi:10.1016/j.materresbull.2011.05.024
165. Nikitin, Y.I., Petasyuk, G.A.: Specific surface area determination methods, devices, and results for diamond powders. *J. Superhard Mater.* 30, 58–70 (2008). doi:10.1007/s11961-008-1008-7
166. Буланов, В.Я., Кватер, Л.И., Долгаль, Т. В., Угольников, Т.А., Акименко, В.Б.: Диагностика металлических порошков. , М. (1983)

167. Wunder, B., Melzer, S.: Interlayer vacancy characterization of synthetic phlogopitic micas by IR spectroscopy. *Eur. J. Mineral.* 14, 1129–1138 (2002). doi:10.1127/0935-1221/2002/0014-1129
168. Bishop, J.L., Lane, M.D., Dyar, M.D., Brown, A.J.: Reflectance and emission spectroscopy study of four groups of phyllosilicates: smectites, kaolinite-serpentines, chlorites and micas. *Clay Miner.* 43, 35–54 (2008). doi:10.1180/claymin.2008.043.1.03
169. Huang, M.T., Ishida, H.: Surface study of hexagonal boron nitride powder by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. *Surf. Interface Anal.* 37, 621–627 (2005). doi:10.1002/sia.2055
170. Patil, S., Trivedi, M.K.: Influence of Biofield Treatment on Physical, Structural and Spectral Properties of Boron Nitride. *J. Mater. Sci. Eng.* 04, (2015). doi:10.4172/2169-0022.1000181
171. Borgohain, K., Singh, J.B., Rama Rao, M. V., Shripathi, T., Mahamuni, S.: Quantum size effects in CuO nanoparticles. *Phys. Rev. B.* 61, 11093–11096 (2000). doi:10.1103/PhysRevB.61.11093
172. Alizadeh-Gheshlaghi, E., Shaabani, B., Khodayari, A., Azizian-Kalandaragh, Y., Rahimi, R.: Investigation of the catalytic activity of nano-sized CuO, Co₃O₄ and CuCo₂O₄ powders on thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Powder Technol.* 217, 330–339 (2012). doi:10.1016/j.powtec.2011.10.045
173. Gan, D., Lu, S., Song, C., Wang, Z.: Mechanical properties and frictional behavior of a mica-filled poly(aryl ether ketone) composite. *Eur. Polym. J.* 37, 1359–1365 (2001). doi:10.1016/S0014-3057(01)00010-6
174. Landel, R.F., Nielsen, L.E.: Mechanical properties of polymers and composites. CRC press (1993)
175. Gibson, R.F. ed: Principles of Composite Material Mechanics, Fourth Edition. CRC Press (2016)
176. Берлин, А.А., Вольфсон, С.А., Ошмян, В.Г., Ениколопов, Е.Н.: Принципы создания композиционных полимерных материалов. , Москва

- (1990)
177. Chow, T.S.: Effect of particle shape at finite concentration on thermal expansion of filled polymers. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 16, 967–970 (1978). doi:10.1002/pol.1978.180160603
 178. Guo, Q. ed: *Polymer Morphology*. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA (2016)
 179. Браїло, М.В., Букетов, А.В., Якущенко, С.В., Dulebova, L.: Застосування методу планування експерименту при формуванні полімерного композиту з поліпшеними експлуатаційними характеристиками для його використання у засобах транспорту. *Наукові нотатки*. 60, 58–68 (2017)
 180. Черник, В.Н., Акишин, А.И., Пасхалов, А.А., Патракеев, А.С., Бондаренко, Г.Г., Гайдар, А.И.: Рентгеновский микроанализ поверхности поливинилтриметилсилана после воздействия ускоренного потока кислородной плазмы. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 4, 59–63 (2010)
 181. Buketov, A., Brailo, M., Yakushchenko, S., Sapronov, O., Vynar, V., Bezbakh, O., Negrutza, R.: Investigation of Tribological Properties of Two-Component Bidisperse Epoxy-Polyester Composite Materials for Its Use in the Friction Units of Means of Sea Transport. *Period. Polytech. Mech. Eng.* 63, 171–182 (2019). doi:10.3311/PPme.13161
 182. Scrivener, K.L.: Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification. *Cem. Concr. Compos.* 26, 935–945 (2004). doi:10.1016/j.cemconcomp.2004.02.029
 183. Wright, S.I., Nowell, M.M., de Kloe, R., Camus, P., Rampton, T.: Electron imaging with an EBSD detector. *Ultramicroscopy*. 148, 132–145 (2015). doi:10.1016/j.ultramic.2014.10.002
 184. Гуль, В.Е., Кулезнев, В.Н.: Структура и механические свойства полимеров. Издательство «Лабиринт», Москва (1994)
 185. Зуев, Ю.С.: Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. *Химия*, Москва (1972)

186. Vasconcelos, P.V., Lino, F.J., Magalhães, A., Neto, R.J.L.: Impact fracture study of epoxy-based composites with aluminium particles and milled fibres. *J. Mater. Process. Technol.* 170, 277–283 (2005). doi:10.1016/j.jmatprotec.2005.05.006
187. Fu, J.-F., Shi, L.-Y., Yuan, S., Zhong, Q.-D., Zhang, D.-S., Chen, Y., Wu, J.: Morphology, toughness mechanism, and thermal properties of hyperbranched epoxy modified diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) interpenetrating polymer networks. *Polym. Adv. Technol.* n/a-n/a (2008). doi:10.1002/pat.1175
188. Hou, S.-S., Chung, Y.-P., Chan, C.-K., Kuo, P.-L.: Function and performance of silicone copolymer. Part IV. Curing behavior and characterization of epoxy–siloxane copolymers blended with diglycidyl ether of bisphenol-A. *Polymer (Guildf)*. 41, 3263–3272 (2000). doi:10.1016/S0032-3861(99)00525-X
189. Nakamura, Y., Yamaguchi, M., Okubo, M., Matsumoto, T.: Effects of particle size on mechanical and impact properties of epoxy resin filled with spherical silica. *J. Appl. Polym. Sci.* 45, 1281–1289 (1992). doi:10.1002/app.1992.070450716
190. Miyagawa, H., Misra, M., Drzal, L.T., Mohanty, A.K.: Fracture toughness and impact strength of anhydride-cured biobased epoxy. *Polym. Eng. Sci.* 45, 487–495 (2005). doi:10.1002/pen.20290
191. Ye, Y., Chen, H., Wu, J., Ye, L.: High impact strength epoxy nanocomposites with natural nanotubes. *Polymer (Guildf)*. 48, 6426–6433 (2007). doi:10.1016/j.polymer.2007.08.035
192. Saprónov, O.O., Buketov, A.V., Marushchak, P.O., Panin, S.V. Brailo, M.V., Yakushchenko, S.V., Saprónova, A.V., Leshchenko, O.V., Menou, A.: Research of crack initiation and propagation under loading for providing impact resilience of protective coating. *Funct. Mater.* 26, 114–120 (2019). doi:10.15407/fm26.01.114
193. Domingues, D., Logakis, E., Skordos, A.A.: The use of an electric field in the

- preparation of glass fibre/epoxy composites containing carbon nanotubes. *Carbon N. Y.* 50, 2493–2503 (2012). doi:10.1016/j.carbon.2012.01.072
194. Buketov, A., Stukhlyak, P., Maruschak, P., Panin, S. V., Menou, A.: Regularities of Impact Failure of Epoxy Composites with Al₂O₃ Microfiller and their Analysis on the Basis of External Surface Layer Concept. *Key Eng. Mater.* 712, 149–154 (2016). doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.712.149
195. Bartenev, G.M., Zuyev, Y.S.: *Strength and Failure of Visco-Elastic Materials*. Elsevier (1968)
196. Visser, H.A., Caimmi, F., Pavan, A.: Characterising the fracture toughness of polymers at moderately high rates of loading with the use of instrumented tensile impact testing. *Eng. Fract. Mech.* 101, 67–79 (2013). doi:10.1016/j.engfracmech.2012.09.024
197. Kothmann, M.H., Zeiler, R., Rios de Anda, A., Brückner, A., Altstädt, V.: Fatigue crack propagation behaviour of epoxy resins modified with silica-nanoparticles. *Polymer (Guildf)*. 60, 157–163 (2015). doi:10.1016/j.polymer.2015.01.036
198. Marushchak, P.O., Bishchak, R.T., Vuherer, T., Hlad'о, V.B.: Impact toughness of specimens cut out from the rollers of machines for continuous casting of blanks with fused layers. *Mater. Sci.* 48, 704–714 (2013). doi:10.1007/s11003-013-9558-6
199. Buketov, A. V., Sapronov, A.A., Buketova, N.N., Brailo, M. V., Marushak, P.O., Panin, S. V., Amelin, M.Y.: Impact toughness of nanocomposite materials filled with fullerene C₆₀ particles. *Compos. Mech. Comput. Appl. An Int. J.* 9, 141–161 (2018). doi:10.1615/CompMechComputApplIntJ.v9.i2.30
200. Pascal, T., Bonneau, J.L., Biolley, N., Mercier, R., Sillion, B.: Approach to improving the toughness of TGMDA/DDS epoxy resin by blending with thermoplastic polymer powders. *Polym. Adv. Technol.* 6, 219–229 (1995). doi:10.1002/pat.1995.220060401
201. Liu, H.-Y., Wang, G., Mai, Y.-W.: Cyclic fatigue crack propagation of

- nanoparticle modified epoxy. *Compos. Sci. Technol.* 72, 1530–1538 (2012). doi:10.1016/j.compscitech.2012.05.025
202. Kinloch, A.J., Lee, S.H., Taylor, A.C.: Improving the fracture toughness and the cyclic-fatigue resistance of epoxy-polymer blends. *Polymer (Guildf)*. 55, 6325–6334 (2014). doi:10.1016/j.polymer.2014.10.018

ДОДАТКИ

Додаток А

ЗАТВЕРДЖУЮ
Директор ТОВ «Шипярд1930»



_____ 2019 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з науково-педагогічної
роботи Херсонської державної
морської академії



_____ А.П. Бень

_____ 2 лютого 2019 р.

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

Даний акт складений в тому, що за спільної участі ТОВ «Шипярд1930» (м. Херсон) та співробітників Херсонської державної морської академії (м. Херсон, Україна) проведено дослідну перевірку і впровадження зносостійких матеріалів на основі епокси-поліефірного зв'язувача для елементів допоміжного устаткування суден.

Склад зносостійкого матеріалу:

- епоксидний діановий олігомер ЕД-20;
- поліефірна смола ENYDYNE H 68372 TAE;
- твердник поліетиленполіамін (ПЕПА);
- твердник для поліефірних смол Butanox-M50;
- модифікатор 4,4-MDI;
- слюда-мусковіт;
- гексагональний нігريد бору.

У результаті стендових випробувань епокси-поліефірних композитних матеріалів встановлено підвищення антифрикційних властивостей елементів допоміжного обладнання та апаратури у 2,0...2,2 разів, що дозволило підвищити їх міжексплуатаційний період та отримати економічну ефективність застосування розроблених композитних матеріалів.

Від ТОВ «Шипярд1930»



Від Херсонської державної морської академії

А.В.Букетов

М.В.Браїло

С.В.Якушенко

О.О.Сапронов

Додаток Б

ЗАТВЕРДЖУЮ
Директор

LAKIERNICTWO SAMOCHODOWE
Marcin Zacholski
Strzyżewo Spychowe 14
62-200 Gniezno
NIP 784-140-50-93 REGON 634566156

2019 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з науково-педагогічної
роботи Херсонської державної
морської академії

А.П. Бень
2019 р.



АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

Даний акт складений в тому, що за спільної участі з підприємством «Lakiernictwo Samochodowe» (м.Гнезно, Польща) співробітниками Херсонської державної морської академії (м. Херсон, Україна) проведено дослідну перевірку і впровадження технології формування та нанесення модифікованих епокси-поліефірних композитних матеріалів, наповнених слюдою та оксидом (II) міді, для використання у вузлах тертя засобів транспорту.

Склад композитного матеріалу:

- епоксидний діановий олігомер ЕД-20;
- поліефірна смола ENYDYNE H 68372 TAE;
- твердник поліетиленполіамін (ПЕПА);
- твердник для поліефірних смол Butanox-M50;
- модифікатор 4,4-MDI;
- слюда-мусковіт;
- оксид (II) міді.

У результаті стендових випробувань розроблених композитних матеріалів встановлено підвищення трибологічних характеристик деталей засобів транспорту у 2,0...2,5 разів. Досягнуто значної економічної ефективності при використанні матеріалів на основі епокси-поліефірних композитів у деталях вузлів тертя.

Від «Lakiernictwo Samochodowe» Від Херсонської державної морської академії

LAKIERNICTWO SAMOCHODOWE
Marcin Zacholski
Strzyżewo Spychowe 14
62-200 Gniezno
NIP 784-140-50-93 REGON 634566156

М.В.Браїло
А.В.Букетов
С.В.Якущенко
О.О.Сапронов

Додаток В



ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з науково-педагогічної
роботи Херсонської державної
морської академії

А.П. Бень

«29» січня 2020 р.

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

результатів дисертаційної роботи у навчальний процес

Даним актом підтверджується, що наукові розробки аспіранта Якуценка Сергія Вікторовича, наведені у його дисертаційній роботі, впроваджені при складанні навчально-методичного комплексу дисциплін, які викладаються на кафедрі транспортних технологій Херсонської державної морської академії. Зокрема, результати розробки наповнених епокси-поліефірних композитів, дослідження їх адгезійних, фізико-механічних, трибологічних властивостей та технологічного процесу формування використано при підготовці лекційного та практичного курсу дисциплін «Технологічні матеріали для вузлів тертя» та «Розробка методів підвищення ефективності експлуатації засобів транспорту» для підготовки аспірантів за спеціальністю 275 – Транспортні технології. Це дозволило аспірантам отримати необхідні знання, щодо методів підвищення ефективності експлуатації засобів транспорту, вміння та навички формування багатокомпонентних антифрикційних полімерних матеріалів.

В.о. декана факультету
суднової енергетики,
к.т.н., доцент

О.В. Акімов

Завідувач кафедри
транспортних технологій
д.т.н., професор

А.В. Букетов

Додаток Г

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Браїло, М.В., Якущенко, С.В., Фесенко, І.П.: Оптимізація вмісту ініціатора у поліефірній матриці за її фізико-механічними властивостями. Наукові нотатки. **57**, 32–36 (2017). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: формування матеріалів для дослідження фізико-механічних властивостей).
2. Браїло, М.В., Букетов, А.В., Якущенко, С.В., Dulebova, L.: Застосування методу планування експерименту при формуванні полімерного композиту з поліпшеними експлуатаційними характеристиками для його використання у засобах транспорту. Наукові нотатки. **60**, 58–68 (2017). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: участь у проведенні математичного планування експериментальних досліджень та аналіз отриманих результатів).
3. Ходаковський, О.В., Амелін, М.Ю., Гусєв, В.М., Якущенко, С.В., Браїло, М.В.: Захисні покриття з двокомпонентною добавкою для транспортної техніки. Науковий вісник Херсонської державної морської академії. **2** (17), 218–229 (2017). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: участь у проведенні математичного планування експериментальних досліджень).
4. Браїло, М.В., Букетов, А.В., Якущенко, С.В., Яцюк, М.В.: Дослідження теплофізичних властивостей епокси-поліефірних композитів, модифікованих метилендіфенілдіізоціанатом. Наукові нотатки. **63**, 27–33 (2018). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: аналіз результатів дослідження і обґрунтування механізму впливу модифікатора на теплофізичні властивості матеріалів).
5. Якущенко, С.В., Гусєв, В.М., Стухляк, Д.П.: Дослідження адгезійної міцності і залишкових напружень епоксидних нанокompозитів. Вісник ХНТУ. **3** (66), 326–331 (2018). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar*. (Внесок дисертанта: формування матеріалів для експериментальних досліджень адгезійних властивостей та залишкових напружень).

6. Stukhlyak, D.P., **Yakushchenko, S.V.**: Influence of nanoparticles on the physical and mechanical properties of modified epoxy-composite coatings. *J. Hydrocarb. Power Eng.* **5**, 14–21 (2018). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar.* (Внесок дисертанта: участь у проведенні експериментальних досліджень фізико-механічних властивостей).
7. Brailo, M.V., Buketov, A.V., Kobelnyk, O.S., **Yakushchenko, S.V.**, Saprionova, A.V., Saprionov, O.O., Vasilenko, A.O.: Оптимізація вмісту добавок у епоксидно-поліестерному зв'язувачі для підвищення когезійної міцності композитів. *Sci. Bull. UNFU.* **28**, 71–77 (2018). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar. (doi:10.15421/40281114)* (Внесок дисертанта: формування матеріалів для експериментальних досліджень когезійних властивостей).
8. Браїло, М.В., Стухляк, Д.П., Кобельник, О.С., **Якущенко, С.В.**, Рачинський, В.В.: Теплофізичні властивості епоксидних композитів, наповнених сумішами нанодисперсних сполук. *Вісник ХНТУ.* **1** (68), 11–18 (2018). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar.* (Внесок дисертанта: обґрунтування результатів дослідження).
12. Букетов, А.В., Браїло, М.В., **Якущенко, С.В.**, Яцюк, В.М.: Розроблення епоксидно-поліестерної матриці з поліпшеними адгезійними та фізико-механічними властивостями зі застосуванням ізоціанатного модифікатора. *Фізико-хімічна механіка матеріалів.* **55**, 31–36 (2019). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar.* (Внесок дисертанта: аналіз результатів дослідження і обґрунтування механізму впливу модифікатора на властивості матеріалів).
- Buketov, A. V., Brailo, M. V., **Yakushchenko, S. V.**, Yatsyuk, V.M.: Development of an Epoxy-Polyester Matrix with Improved Adhesive and Physicomechanical Properties with the Use of Isocyanate Modifier. *Mater. Sci.* **55**, 168–174 (2019). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (doi:10.1007/s11003-019-00284-1)* (Внесок дисертанта: проведення експерименту та обговорення одержаних результатів дослідження адгезійних та фізико-механічних властивостей композитів).

9. Букетов, А.В., Браїло, М.В., Кобельник, О.С., **Якущенко, С.В.**, Сапронова, А.В.: Розроблення епокси-поліефірної матриці з поліпшеними фізико-механічними властивостями для відновлення засобів транспорту. Наукові нотатки. **66**, 30–36 (2019). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Google Scholar.* (Внесок дисертанта: обробка результатів експерименту).
10. Sapronov, O.O., Buketov, A.V., Marushchak, P.O., Panin, S.V. Brailo, M.V., **Yakushchenko, S.V.**, Sapronova, A.V., Leshchenko, O.V., Menou, A.: Research of crack initiation and propagation under loading for providing impact resilience of protective coating. *Funct. Mater.* **26**, 114–120 (2019). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (doi:10.15407/fm26.01.114)* (Внесок дисертанта: аналіз результатів досліджень властивостей композитів).
11. Brailo, M.V., Buketov, A.V., **Yakushchenko, S.V.**, Sapronov, O.O., Dulebova, L.: Optimization of contents of two-component polydispersed filler by applying the mathematical design of experiment in forming composites for transport repairing. *Bull. Karaganda Univ. “Mathematics” Ser.* **1** (89), 93–104 (2018). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Web of Science (doi:10.31489/2018M1/93-104)* (Внесок дисертанта: проведення математичного планування експерименту та обґрунтування отриманих результатів).
13. Brailo, M., Buketov, A., **Yakushchenko, S.**, Sapronov, O., Vynar, V., Kobelnik, O.: The Investigation of Tribological Properties of Epoxy-Polyether Composite Materials for Using in the Friction Units of Means of Sea Transport. *Mater. Perform. Charact.* **7**, 275–299 (2018). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (doi:10.1520/MPC20170161)* (Внесок дисертанта: проведення експерименту та аналіз результатів дослідження трибологічних властивостей матеріалів).
14. Buketov, A., Brailo, M., **Yakushchenko, S.**, Sapronova, A.: Development of Epoxy-Polyester Composite with Improved Thermophysical Properties for Restoration of Details of Sea and River Transport. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2018**, 1–6 (2018). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of*

- Science* (doi:10.1155/2018/6378782) (Внесок дисертанта: проведення експерименту та аналіз результатів дослідження теплофізичних властивостей).
15. Buketov, A.V., Brailo, M.V., **Yakushchenko, S.V.**, Sapronov, O.O., Smetankin, S.O.: The formulation of epoxy-polyester matrix with improved physical and mechanical properties for restoration of means of sea and river transport. *J. Mar. Eng. Technol.* 1–6 (2018). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Scopus* (doi:10.1080/20464177.2018.1530171) (Внесок дисертанта: проведення експерименту та обговорення одержаних результатів дослідження фізико-механічних властивостей композитів).
16. Buketov, A.V., Sapronov, O.O., Brailo, M.V., Maruschak, P.O., **Yakushchenko, S.V.**, Panin, S.V., Nigalatiy, V.D.: Dynamics of destruction of epoxy composites filled with ultra-dispersed diamond under impact conditions. *Mech. Adv. Mater. Struct.* **27**, 725–733 (2020). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Scopus* (doi:10.1080/15376494.2018.1495788) (Внесок дисертанта: обговорення результатів дослідження ударних навантажень на властивості композитів).
17. Akimov, A.V., Buketov, A.V., Sapronov, A.A., Brailo, M.V., **Yakushchenko, S.V.**, Smetankin, S.A.: Development of polymer composites with improved thermophysical properties for shipbuilding and ship repair. *Compos. Mech. Comput. Appl. An Int. J.* **10**, 117–134 (2019). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science* (doi:10.1615/CompMechComputApplIntJ.2018026989) (Внесок дисертанта: математична обробка результатів експерименту).
18. Buketov, A.V., Brailo, M.V., Stukhlyak, D.P., **Yakushchenko, S.V.**, Cherniavskiy, V.V., Husiev, V.M., Dmitriev, D.A., Yatsyuk, V.M., Bezbakh, O.M., Negrutsa, R.Y.: Optimization of components in development of polymeric coatings for restoration of transport vehicles. *Bull. Karaganda Univ. “Mathematics” Ser.* **4** (92), 119–131 (2018). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Web of Science* (doi:10.31489/2018M4/119-131) (Внесок дисертанта: проведення математичного планування експерименту та обґрунтування отриманих результатів).

19. Buketov, A., Brailo, M., **Yakushchenko, S.**, Sapronov, O., Vynar, V., Bezbakh, O., Negrutsa, R.: Investigation of Tribological Properties of Two-Component Bidisperse Epoxy-Polyester Composite Materials for Its Use in the Friction Units of Means of Sea Transport. *Period. Polytech. Mech. Eng.* **63**, 171–182 (2019). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Scopus (doi:10.3311/PPme.13161)* (Внесок дисертанта: дослідження трибологічних властивостей епокси-поліефірних композитів).
20. Buketov, A., Sapronov, O., Brailo, M., Stukhlyak, D., **Yakushchenko, S.**, Buketova, N., Sapronova, A., Sotsenko, V.: The Use of Complex Additives for the Formation of Corrosion- and Wear-Resistant Epoxy Composites. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2019**, 1–5 (2019). *Журнал входить у міжнародні наукометричні бази даних Scopus та Web of Science (doi:10.1155/2019/8183761)* (Внесок дисертанта: обговорення отриманих результатів).
21. Brailo, M.V., Bezbakh, O.M., Husiev, V.M., **Yakushchenko, S.V.**: Modified epoxy matrix with improved properties for protection of transport vehicles. *Bull. Karaganda Univ. “Mathematics” Ser.* **3** (95), 88–100 (2019). *Журнал входить у міжнародну наукометричну базу даних Web of Science (doi:10.31489/2019M2/88-100)* (Внесок дисертанта: проведення математичного планування експерименту та обговорення отриманих результатів).
22. Sapronov, O., Buketov, A., Sapronova, A., Sotsenko, V., Brailo, M., **Yakushchenko, S.**, Maruschak, P., Smetankin, S., Kulinich, A., Kulinich, V., Poberezhna, L.: The Influence of the Content and Nature of the Dispersive Filler at the Formation of Coatings for Protection of the Equipment of River and Sea Transport. *SAE Int. J. Mater. Manuf.* **13**, 05-13-01–0006 (2020). doi:10.4271/05-13-01-0006 (Внесок дисертанта: обговорення отриманих результатів)
23. Браїло, М.В., Кобельник, О.С., **Якущенко, С.В.**, Vencheikh, L., Яцюк, В.М.: Дослідження ударної в'язкості епоксикомпозитних матеріалів. Матеріали 7-ї Міжнародної наук.-практ. конф. «Сучасні енергетичні установки на транспорті і технології та обладнання для їх обслуговування». pp. 161–162., Херсон, 22–23 вересня (2016).

24. Nigalatiy, V., Brailo, M., Kobelnyk, O., **Yakushchenko, S.**: Adhesive strength of modified by benzene-1,3-diamine epoxy matrix. Международная научная конференция «Ukraine – Bulgaria – European Union: contemporary state and perspectives». pp. 37–38. , Varna, 10-16 September (2016).
25. Браїло, М.В., Кобельник, О.С., **Якущенко, С.В.**: Створення епоксикомпозитних матеріалів з поліпшеними трибологічними властивостями в умовах впливу агресивного середовища. Міжнародна науково-практична конференція «Розвиток інноваційної діяльності в галузі технічних і фізико-математичних наук». pp. 189–191., Миколаїв, 22-24 вересня (2016).
26. Браїло, Н.В., Кобельник, О.С., **Якущенко, С.В.**, Мансур, А.-Д.А.А.: Применение метода математического планирования эксперимента для оптимизации состава защитных покрытий с улучшенными механическими свойствами. Материалы междунар. науч. конф. Современные проблемы математики, механики и информатики. pp. 77–78., Караганда, 9-10 декабря (2016).
27. Браїло, М.В., Кобельник, О.С., **Якущенко, С.В.**, Нігалатій, В.Д., Мансур, А.Д.А.А.: Розроблення полімерної матриці з поліпшеними адгезійними властивостями на основі епоксидного та поліефірного зв'язуючого. Матеріали V Міжнародної науково-технічної конференції молодих учених та студентів „Актуальні задачі сучасних технологій “. pp. 76–76, Тернопіль 17–18 листопада (2016).
28. Браїло, М.В., **Якущенко, С.В.**, Сапронов, О.О., Кобельник, О.С.: Створення полімерної матриці для ремонту елементів водного транспорту. Матеріали Всеукраїнської наук.-практ. конф. присвяченої пам'яті заслуженого винахідника України академіка АН вищої школи України, доктора технічних наук, професора Нагорняка Степана Григоровича «Обладнання і технології сучасного машинобудування». р. 42., Тернопіль, 11–12 травня (2017).

29. Браїло, М.В., **Якущенко, С.В.**, Вухерех, Т.: Дослідження фізико-механічних властивостей поліефірної матриці для застосування при ремонті деталей та механізмів морського транспорту. Матеріали ІХ-ї Міжнарод. наук.-практ. конф. «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті (MINTT-2017)». р. 301., Херсон, 23–25 травня (2017).
30. Браїло, М.В., **Якущенко, С.В.**, Кобельник, О.: Розроблення епоксидно-поліефірної матриці для захисту та відновлення елементів транспорту. Міжнародна наук.-практ. конф. «Транспорт: механічна інженерія, експлуатація, матеріалознавство». р. 110., Херсон, 21–22 вересня (2017).
31. Браїло, М.В., Dulebova, L., **Якущенко, С.В.**, Винар, В.А., Кобельник, О.С.: Розроблення епоксидно-поліефірного композитного матеріалу для використання у вузлах тертя засобів транспорту. Міжнародна науково-технічна конференція «Суднова енергетика: стан та проблеми». рр. 164–167., Миколаїв, 8-10 листопада (2017).
32. Букетов, А.В., Браїло, М.В., **Якущенко, С.В.**: Дослідження впливу агресивних середовищ на ударну в'язкість епокси-поліефірних композитів. Матеріали VI-ї Міжнародної науково-практичної конференції «Структурна релаксація у твердих тілах». рр. 165–167., Вінниця, 22-24 травня (2018).
33. Букетов, А.В., Браїло, М.В., **Якущенко, С.В.**, Яцюк, В.М., Амелін, М.Ю.: Дослідження адгезійних та фізико-механічних властивостей епокси-поліефірної матриці модифікованої метилендіфенілдіізоціанатом. Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції до 100 річчя з дня заснування НАН України та на вшанування пам'яті Івана Пулюя (100 річчя з дня смерті) «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій». р. 31., Тернопіль, 22–24 травня (2018).
34. Браїло, М.В., **Якущенко, С.В.**, Кобельник, О.С., Янутенене, Й.: Дослідження теплофізичних властивостей епоксидно-поліефірних композитів для деталей морського і річкового транспорту. Матеріали Х-ї Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні інформаційні та

- інноваційні технології на транспорті (MINTT–2018)». р. 275., Херсон, 29–31 травня (2018).
35. Браїло, М.В., **Якущенко, С.В.**, Сапронова, А.В., Букетова, Н.М., Соценко, В.В., Кобельник, О.С.: Дослідження впливу матилендіфенілдіізоціанату на теплофізичні властивості епокси-поліефірних композитів. Матеріали IV-ої Міжнародної наук.-практ. конф. «Сучасні технології промислового комплексу: базові процесні інновації». р. 95., Херсон, 12–16 вересня (2018).
36. Якущенко, С.В.: Применение метода планирования эксперимента при формировании композитного материала с двухкомпонентным дисперсным наполнителем для транспортных средств. Материалы Международной научной конференции, приуроченной к 70-летию доктора физико-математических наук, профессора Рамазанова Мурата Ибраевича «Теоретические и прикладные вопросы математики, механики и информатики». pp. 199–200., Караганда, 12–13 июня (2019).
37. Браїло, М.В., **Якущенко, С.В.**, Сапронов, О.О., Dulebova, L., Василенко, А.О.: Створення епокси-поліефірної матриці з поліпшеними експлуатаційними характеристиками для відновлення засобів транспорту. III Міжнародна науково-практична конференція «Розвиток інноваційної діяльності в галузі технічних і фізико-математичних наук». pp. 141–143., Миколаїв, 12-14 вересня (2019).
38. Сапронова, А.В., Соценко, В.В., Антонію, Б., Браїло, М.В., **Якущенко, С.В.**: Розроблення епоксидних композитів армованих дискретними волокнами для деталей водного транспорту. In: Міжнародна науково-технічна конференція «Суднова енергетика: стан та проблеми». pp. 306–308., Миколаїв, 7-8 листопада (2019).
39. **Якущенко, С.В.**, Браїло В.В., Василенко А.О.: Дослідження дисперсних наповнювачів для формування полімеркомпозитних матеріалів для використання в засобах транспорту. In: Міжнародна науково-технічна конференція до 60 річчя з дня заснування Тернопільського національного

технічного університету імені Івана Пулюя та 175 річчя з дня народження Івана Пулюя «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій». pp. 46–47., Тернопіль, 14-15 травня (2020).

Апробація матеріалів дисертації

1. Міжнародна науково-практична конференція «Сучасні енергетичні установки на транспорті і технології та обладнання для їх обслуговування» (Херсон, 22–23 вересня, 2016 р.).
2. Международная научная конференция «Ukraine – Bulgaria – European Union: contemporary state and perspectives» (Варна, 10-16 Сентября, 2016 г.).
3. Міжнародна науково-практична конференція «Розвиток інноваційної діяльності в галузі технічних і фізико-математичних наук» (Миколаїв, 22-24 вересня, 2016 р.).
4. Международная научная конференция «Современные проблемы математики, механики и информатики» (Караганда, 9-10 декабря, 2016 г.).
5. V-а Міжнародна науково-технічна конференція молодих учених та студентів «Актуальні задачі сучасних технологій» (Тернопіль 17–18 листопада, 2016 р.).
6. Всеукраїнська науково-практична конференція присвяченої пам'яті заслуженого винахідника України академіка АН вищої школи України, доктора технічних наук, професора Нагорняка Степана Григоровича «Обладнання і технології сучасного машинобудування» (Тернопіль, 11–12 травня, 2017 р.).
7. IX-а Міжнародна науково-практична конференція «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті (MINTT–2017)» (Херсон, 23–25 травня, 2017 р.).
8. Міжнародна науково-практична конференція «Транспорт: механічна інженерія, експлуатація, матеріалознавство» (Херсон, 21–22 вересня, 2017 р.).

9. Міжнародна науково-технічна конференція «Суднова енергетика: стан та проблеми» (Миколаїв, 8-10 листопада, 2017 р.).
10. VI-а Міжнародна науково-практична конференція «Структурна релаксація у твердих тілах» (Вінниця, 22-24 травня, 2018 р.).
11. Міжнародна науково-технічна конференція до 100 річчя з дня заснування НАН України та на вшанування пам'яті Івана Пулюя (100 річчя з дня смерті) «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій» (Тернопіль, 22–24 травня, 2018 р.).
12. X-а Міжнародна науково-практична конференція «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті (MINTT–2018)» (Херсон, 29–31 травня, 2018 р.).
13. IV-а Міжнародна науково-практична конференція «Сучасні технології промислового комплексу: базові процесні інновації» (Херсон, 12–16 вересня, 2018 р.).
14. Международная научная конференция, приуроченная к 70-летию доктора физико-математических наук, профессора Рамазанова Мурата Ибраевича «Теоретические и прикладные вопросы математики, механики и информатики» (Караганда, 12–13 июня, 2019 г.).
15. III-я Міжнародна науково-практична конференція «Розвиток інноваційної діяльності в галузі технічних і фізико-математичних наук» (Миколаїв, 12-14 вересня, 2019 р.).
16. Міжнародна науково-технічна конференція до 60 річчя з дня заснування Тернопільського національного технічного університету імені Івана Пулюя та 175 річчя з дня народження Івана Пулюя «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій» (Тернопіль, 14-15 травня, 2020 р.).

Патенти України:

1. Корозійнотривке епоксидне покриття: пат. 127445 Україна: МПК (2018.01) C08L 63/00, C09D 163/00. № u201803745; заявл. 06.04.18; опубл. 25.07.18, Бюл. № 14.

2. Епоксидне зв'язуюче з поліпшеними адгезійними властивостями: пат. 128447 Україна: МПК (2018.01) C08L 63/00. № а201700480; заявл. 18.01.17; опубл. 25.09.18, Бюл. № 18.
3. Спосіб отвердіння епоксидної матриці: пат. 128448 Україна: МПК (2018.01) C09D 163/00, C08J 3/28. № а2017 00482; заявл. 18.01.17; опубл. 25.09.18, Бюл. № 18.
4. Модифікований епоксидний композит: пат. 128827 Україна: МПК (2018.01) C08L 63/00. № а201803716; заявл. 06.04.18; опубл. 10.10.18, Бюл. № 19.
5. Епоксидне зв'язуюче з поліпшеними фізико-механічними властивостями: пат. 128672 Україна: МПК (2018.01) C08L 63/00, C09D 163/00. № а201700099; заявл. 03.01.17; опубл. 10.10.18, Бюл. № 19.
6. Епоксидний композит з нанодисперсним наповнювачем: пат. 128830 Україна: МПК (2018.01) C08L 63/00. № u201803754; заявл. 06.04.18; опубл. 10.10.18, Бюл. № 19.
7. Епоксидне зв'язуюче на основі епоксидної смоли та отверджувача з поліпшеними адгезійними властивостями: пат. 129018 Україна: МПК (2018.01) C09D 163/00, C08L 63/00. № а201700076; заявл. 03.01.17; опубл. 25.10.18, Бюл. № 20.
8. Епоксидне покриття із підвищеною когезійною міцністю: пат. 129620 Україна: МПК (2018.01) C09D 163/00, C08L 63/00. № u201803764; заявл. 06.04.18; опубл. 12.11.18, Бюл. № 21.
9. Спосіб визначення модуля поздовжньої пружності зразків матеріалів та готових виробів: пат. 130254 Україна: МПК (2018.01) G01N 3/00, G01N 3/42 (2006.01). № u201807099; заявл. 23.06.18; опубл. 26.11.18, Бюл. № 22.
10. Модифіковане епоксидне зв'язуюче з підвищеними адгезійними властивостями: пат. 137913 Україна: МПК (2019.01) C08L 63/00, C09D 5/08 (2006.01). № u201904329; заявл. 22.04.19; опубл. 11.11.19, Бюл. № 21.
11. Спосіб отвердіння модифікованого епоксидного зв'язуючого з підвищеними адгезійними властивостями: пат. 137916 Україна: МПК

(2019.01) C08L 63/00, C09D 4/00. № u201904332; заявл. 22.04.19; опубл. 11.11.19, Бюл. № 21.

12. Модифіковане епоксидне зв'язуюче з поліпшеними теплофізичними властивостями: пат. 137922 Україна: МПК (2019.01) C08L 63/00, C09D 4/00. № u201904344; заявл. 22.04.19; опубл. 11.11.19, Бюл. № 21.